

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
97 EP 0 882 670 B 1  
10 DE 698 04 375 T 2

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 01 B 3/36

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 698 04 375.8  
96 Europäisches Aktenzeichen: 98 109 984.9  
96 Europäischer Anmeldetag: 2. 6. 1998  
97 Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 12. 1998  
97 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 27. 3. 2002  
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 7. 11. 2002

- 30 Unionspriorität:  
870012 06. 06. 1997 US
- 73 Patentinhaber:  
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.,  
US
- 74 Vertreter:  
Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München
- 84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB, IT, NL

- 72 Erfinder:  
Nataraj, Shankar, Allentown, US; Russek, Steven  
Lee, Allentown, US

- 54 Synthesegasproduktion mit Ionentransportmembranen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 698 04 375 T 2

DE 698 04 375 T 2

25.08.02

EP 98 109 984.9-2104 / 0 882 670

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Synthesegas, das Wasserstoff und Kohlenstoffoxide enthält, ist ein wichtiges Basisprodukt für die Herstellung eines weiten Bereiches von chemischen Produkten. Synthesegas-Gemische mit den geeigneten Verhältnissen von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid werden katalytisch zur Reaktion gebracht, um flüssige Kohlenwasserstoffe und mit Sauerstoff verbundene oder angereicherte Verbindungen einschließlich Methanol, Essigsäure, Dimethylether, Oxoalkohole und Isocyanate herzustellen. Hochreiner Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden durch weitere Verarbeitung und Zerlegung des Synthesegases wiedergewonnen. Die Kosten für die Erzeugung des Synthesegases sind üblicher Weise der größte Teil der Gesamtkosten dieser Produkte.

Zwei Haupt-Reaktionswege werden für die Herstellung von Synthesegas verwendet, nämlich die Dampfreformierung von leichten Kohlenwasserstoffen, in erster Linie natürliches Gas bzw. Erdgas, Naphtha bzw. Erdöl bzw. Rohöl sowie Abgase von Raffinerien, und die teilweise Oxidierung von Kohlenstoff enthaltenden Ausgangsprodukten, die von Erdgas bis zu flüssigen kohlenstoffhaltigen Materialien mit hohem Molekulargewicht oder festen kohlenstoffhaltigen Materialien reichen. Das autothermale bzw. Selbsterwärmungs-Reformieren ist ein alternatives Verfahren, wobei ein auf leichten Kohlenwasserstoffen basierendes Ausgangsmaterial verwendet wird, das Merkmale sowohl der partiellen Oxidation als auch der Dampfreformierung in einem einzigen Reaktor kombiniert. Bei den verschiedenen Versionen des Verfahrens wird das Speisegas teilweise in einem speziell ausgelegten Brenner oxidiert und die sich ergebenden, heißen Gase strömen durch ein Katalysatorbett, wo das Dampfreformieren auftritt. Neuere Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas enthalten verschiedene Wärmetauscher-Reformer, wie beispielsweise das gaserwärmte Reformieren (GHR für gas heated reforming), entwickelt von ICI, den SMART Reformer von KTI und den CAR Reformer von UHDE; das verbesserte Texaco Vergasungsverfahren (TGP für Texaco gasificati-

on process), das in ihrem HyTEX™ Wasserstoff-Erzeugungssystem enthalten ist; Haldor Topsoe's HERMES Verfahren; das Shell Vergasungsverfahren (SGP für Shall gasification Process); das Wirbelbett-Synthesegas-Verfahren von Exxon; und das KRES Verfahren von Kellogg's.

Der Stand der Technik für die kommerzielle Technologie bei der Synthesegas-Erzeugung wird in repräsentativen Übersichtsartikeln zusammengefasst, einschließlich „Steam Reforming – Opportunities and Limits of the Technology“ („Dampfreformierung – Gelegenheiten und Grenzen der Technologie“) von J. Rostrup-Nielsen u. a., präsentiert in der NATO ASI Study on Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Predictors (NATO ASI Studie über die Technologie von chemischen Reaktoren für umweltmäßig sichere Reaktoren und Prädiktoren), 25. Aug. – 6 Sept. 1991, Ontario, Kanada; „Improve Syn-gas Production Using Autothermal Reforming „ (Verbessere die Synthesegas-Produktion durch Verwendung von autothermalem Reformieren“) von T.S. Christensen u.a., in Hydrocarbon Processing, März 1994, Seiten 39-46; „Evaluation of Natural Gas Based Synthesis Gas Production Technologies“ (Evaluierung der Technologien für die auf Erdgas basierende Herstellung von Synthesegas“) von T. Sundset u.a. in Catalysis Today, 21 (1994), Seiten 269-278; „Production of Synthesis Gas by Partial Oxidation of Hydrocarbons“ („Herstellung von Synthesegas durch partielle Oxydation von Kohlenwasserstoffen“) von C. L. Reed u.a., präsentiert bei dem 86-ten National AIChE Kongress, Houston, Texas, 1-5 April 1979; „Texaco's HyTEX™ Process for High Pressure Hydrogen Production“ („ Das HyTEX™ Verfahren von Texaco für die Erzeugung von Hochdruck-Wasserstoff“) von F. Fong, präsentiert bei dem KTI Symposium, 27. April 1993, Caracas, Venezuela; und „Custom-Made Synthesis Gas Using Texaco's Partial Oxidation Technology“ ( kundenspezifisches Synthesegas unter Verwendung der Texaco Technologie für die partielle Oxidation“ von P. J. Osterrieth u.a., präsentiert bei dem AIChE Spring National Kongress, New Orleans, LA, 9. März 1988.

Bei den oben beschriebenen kommerziellen Prozessen für die partielle Oxidation ist Sauerstoff erforderlich und wird typischer Weise mit Reinheiten von 95 bis 99,9 Vol.-% zugeführt. Sauerstoff wird durch die Zerlegung von Luft unter Verwendung von bekannten Verfahren erhalten, üblicher Weise der Tieftemperatur-Destillation

von Luft für größere Volumina und der Druckwechseladsorption für kleinere Volumina.

Eine alternative Technologie für die Herstellung von Synthesegas befindet sich in den Frühstufen ihrer Entwicklung, wobei Sauerstoff für die Reaktionen bei der partiellen Oxidation in situ durch die Zerlegung von Luft bei hohen Temperaturen unter Verwendung von keramischen, Keramik-Metall oder Verbundmembranen aus Keramik-Keramik zur Verfügung gestellt wird, die sowohl elektronische Spezies als auch Sauerstoff-Ionen leiten. Diese Membranen sind Teil einer Klasse von Membranen, die im allgemeinen unter dem Gattungsbegriff „Ionen-Transport-Membranen“ zusammengefasst werden, und befinden sich in einer spezifischen Klasse von Ionen-Transport-Membranen, die sowohl elektronische Spezies als auch Sauerstoff-Ionen leiten, die kollektiv als gemischt leitende Membranen bekannt sind. Diese Membranen können in Kombination mit geeigneten Katalysatoren verwendet werden, um Synthesegase in einem Membran-Reaktor zu erzeugen, ohne dass der Bedarf für einen getrennten Schritt für die Sauerstoffherstellung besteht. Der Reaktor ist durch eine oder mehrere Reaktionszonen gekennzeichnet, wobei jede Zone eine gemischt leitende Membran aufweist, die die Zone in eine Oxidationsmittel-Seite und eine Reaktionsmittel-Seite auftrennt.

Ein Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch, typischer Weise Luft, wird mit der Oxidationsmittel-Seite der Membran in Kontakt gebracht, und Sauerstoffgas dissoziiert, um Sauerstoff-Ionen zu bilden, die durch das Membranmaterial diffundieren. Ein Reaktionsmittel- bzw. Reaktionspartner-Gas, das Methan und andere Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht enthält, typischer Weise Erdgas, optional mit dem Zusatz von Dampf, fließt über die Reaktionspartner-Seite der Membran. Sauerstoff auf der Reaktionspartner-Seite der Membran reagiert mit Komponenten in dem Reaktionspartner-Gas, um Synthesegas zu bilden, das Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthält. Ein Katalysator zur Beschleunigung des Stoffübergangs von Sauerstoff in der Membran kann an die Oberfläche der Membran auf der Oxidationsmittel-Seite angelegt werden. Ein Katalysator zur Beschleunigung der Umwandlung der Komponenten des Reaktionspartner-Gases zu Synthesegas können auf die Oberfläche der Reaktionspartner-Seite der Membran angewandt werden; als Alternative hierzu kann eine granulare Form des Katalysators in der

25.08.02

Nähe der Membranoberfläche angeordnet werden. Katalysatoren, die die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, Dampf und Kohlendioxid begünstigen bzw. beschleunigen, sind aus dem Stand der Technik wohl bekannt.

Weiterhin sind im Stand der Technik zahlreiche Reaktoren und Mischungen aus Gemisch leitenden Membranen offenbart worden, die für diesen Zweck geeignet sind. Membran-Reaktoren und Verfahren zum Betreiben dieser Reaktoren für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen werden in den zugehörigen US-Patenten 5 306 411 und 5 591 315 offenbart. Keramische Membranen mit weiten Bereichen von Zusammensetzungen werden beschrieben, die den Stoffübergang des Sauerstoff aus einem Sauerstoff enthaltenden Gas und die Reaktion des übergegangenen Sauerstoffs mit einem Methan enthaltenden Gas begünstigen bzw. beschleunigen, um Synthesegas zu bilden. Gemischte Leiter mit einer einphasigen Perovskite-Struktur werden für das Membran-Material verwendet; alternativ hierzu werden Mehrphasen-Feststoffe als duale Leiter benutzt, wobei eine Phase Sauerstoff-Ionen und eine andere eine elektronische Spezies leitet. Ein Membran-Reaktor zur Erzeugung von Synthesegas wird offenbart, der bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1400°C arbeitet, wobei der Reaktor auf die gewünschte Temperatur erwärmt und die Temperatur während der Reaktion durch externe Erwärmung und/oder exotherme Wärme von den ablaufenden chemischen Reaktionen aufrecht erhalten werden kann. Bei einer allgemeinen Ausführungsform wird offenbart, dass der Prozess bei Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1300°C durchgeführt wird. Es werden experimentelle Ergebnisse für den Sauerstoff-Fluss und die Synthesegas-Produktion in einem isothermen Labor-Reaktor unter Verwendung einer doppelt leitenden Membran bei einer konstanten Temperatur von 1100°C berichtet. Inerte Verdünnungsmittel wie beispielsweise Stickstoff, Argon, Helium und andere Gase können in der Reaktor-Einspeisung vorhanden sein und stören die gewünschten chemischen Reaktionen nicht. Wenn Dampf in der Reaktoreinspeisung vorhanden ist, wird er als ein inertes Gas oder ein Verdünnungsmittel angesehen.

In einem Artikel mit dem Titel „Ceramic Membranes for Methane Conversion“ (Keramische Membranen für die Methan-Umwandlung), der bei der Coal Liquefaction and Gas Conversion Contractors, Review Conference, 7 – 8 Sept. 1994, Pitts-

25.08.02

burgh, PA. präsentiert wurde, beschrieben U. Balachandran u.a. die Herstellung von langen Rohren aus  $\text{Sr-Co}_{0,5}\text{-Fe-O}_x$  Membranen und den Betrieb dieser Rohre für die Umwandlung von Methan zu Synthesegas in Labor-Reaktoren bei  $850^\circ\text{C}$ .

Das US-Patent 4 793 904 offenbart die Verwendung einer festen Elektrolyt-Membran mit leitenden Beschichtungen auf beiden Seiten, die optional durch eine externe Schaltung verbunden sind. Die Membran wird in einer elektrolytischen Zelle bei Temperaturen im Bereich von  $1050$  bis  $1300^\circ\text{C}$  verwendet, um Methan bei einem Druck von ungefähr  $0,1$  bis ungefähr  $100$  Atmosphären in Synthesegas umzuwandeln. Experimentelle Ergebnisse für die Umwandlung von Methan in Synthesegas-Komponenten in einer Reaktorzelle mit einer yttria-stabilisierten Zirkonioxid-Membran mit Platin-Elektroden werden vorgestellt, wobei optional eine externe elektrische Schaltung verwendet wird. Die Reaktorzelle wurde isotherm bei einer Temperatur von  $800$ ,  $1000$  oder  $1100^\circ\text{C}$  betrieben.

Die zusammen gehörenden US-Patente 5 356 728 und 5 580 497 offenbaren elektrochemische Reaktorzellen mit Querströmung und den Betrieb dieser Zellen, um Synthesegas aus Methan und anderen leichten Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Gemischt leitende Membranen, die aus Gemischtoxid-Materialien mit Perovskite- oder Nicht-Perovskite-Strukturen hergestellt werden, werden für den Einsatz in den Kreuz- bzw. Querströmungs-Reaktorzellen offenbart. Die Herstellung von Synthesegas durch die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird unter Verwendung von Reaktortemperaturen von ungefähr  $1000$  bis  $1400^\circ\text{C}$  oder alternativ im Bereich von ungefähr  $450$  bis  $1250^\circ\text{C}$  offenbart. Es werden experimentelle Ergebnisse für die Erzeugung von Synthesegas in isothermen, rohrförmigen Laborreaktoren bei konstanten Temperaturen im Bereich von  $450$  bis  $850^\circ\text{C}$  berichtet. Der Druck in dem Reaktor mit dem Keramikrohr, typischer Weise ungefähr  $6$  Zoll Wassersäule wurde mittels eines Downstream-Wasserrührwerks (pneumatisch), also eines Downstreams-Water Bubblers aufrechterhalten.

Das US-Patent 5 276 237 offenbart die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas unter Verwendung einer Membran aus einem Gemischmetall-Oxid mit Aluminiumoxid mit mehrwertigen Aktivierungs-Metallen, wie beispielsweise Yttrium und Barium. Es wird ein Verfahrenskonzept mit niedriger Sauerstoff-Wieder-

gewinnung offenbart, um die Wärmeabführung zu erleichtern und eine hohe Antriebskraft für den Sauerstoff-Partialdruck aufrechtzuerhalten. Die Reaktionen bei der partiellen Oxidation wurden bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 500 bis ungefähr 1200°C ausgeführt, und zu der Temperatur auf der Sauerstoff-Seite der Membran wird ausgesagt, dass sie maximal nur einige Grad kleiner als die Reaktions-Temperatur auf der Reaktionspartner-Seite der Membran ist.

Die praktische Anwendung von gemischt leitenden Membranen zur Erzeugung von Synthesegas wird Reaktor-Module mit einer Vielzahl von individuellen Membranen mit geeigneten Einlass- und Auslass-Strömungsrohren verwenden, um die Speise- und Produktgas-Ströme zu transportieren. Solche Module stellen die große Membran-Oberfläche zur Verfügung, die benötigt wird, um kommerziell sinnvolle Volumina von Synthesegas-Produkt zu erzeugen. Im Stand der Technik werden verschiedene Konstruktionen für Membran-Module offenbart, die diese Anforderung berücksichtigen. Die bereits zitierten US-Patente 5 356 728 und 5 580 497 beschreiben einen Typ eines Querströmungs-Membran-Reaktors, der hohle keramische Schaufeln hat, die quer zu einer Gasstrom-Strömung positioniert sind, oder aber einen Stapel von quer verlaufenden hohlen keramischen Schaufeln hat, die Kanäle für den Gasstrom enthalten. Als Alternative hierzu kann der Querströmungs-Reaktor in der Form eines monolithischen Kerns mit geeigneten Einlass- und Auslass-Rohren hergestellt werden. Das US-Patent 4 791 079 offenbart Konstruktionen von Membran-Modulen für Reaktoren mit gemischt leitenden Membranen für die oxidative Kopplung von Methan, um höhere Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxide zu erzeugen.

Ein planarer Membran-Modul wird in der EP 0 732 138 A2 beschrieben, die eine Vielzahl von planaren Einheiten enthält, die jeweils einen kanalfreien porösen Träger mit einer äußeren Schicht aus einem gemischt leitenden Oxidmaterial aufweisen. Ein Sauerstoff enthaltendes Gas wird durch die porösen Träger geführt, und der Permeat-Sauerstoff reagiert mit den leichten Kohlenwasserstoffen an der äußeren Schicht des gemischt leitenden Oxidmaterials. Der Modul wird für die kontinuierliche Herstellung von Synthesegas auf eine Temperatur erwärmt, die im Bereich von ungefähr 300 bis 1200°C liegt. Das US-Patent 5 599 383 offenbart einen rohrförmigen Festkörper-Membran-Modul mit einer Vielzahl von gemischt leitenden

den Rohren, von denen jedes ein inneres poröses Material enthält, das die Rohrwände trägt und eine Gasströmung in dem Rohr ermöglicht. Der Modul kann verwendet werden, um Synthesegas zu erzeugen, wobei ein Sauerstoff enthaltendes Gas durch die Innenseite der Rohre und ein Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas über die Außenseite der Rohre geführt wird. Der Modul wird auf eine Temperatur erwärmt, die im Bereich von 300 bis 1200°C liegt, wobei das Sauerstoff enthaltende Gas durch die Rohre geführt wird, während das Wasserstoff enthaltende Gas über die Außenseite der Rohre verläuft. Sauerstoff diffundiert durch die gemischt leitenden Rohrwände und reagiert mit dem Kohlenwasserstoff unter kontrollierten Bedingungen, um Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltendes Synthesegas zu erzeugen. Ein Katalysator zur Beschleunigung bzw. Begünstigung der Bildung von Synthesegas kann auf die äußere Oberfläche der Rohre aufgebracht werden.

Der oben zusammengestellte Stand der Technik auf diesem Gebiet charakterisiert die Temperaturen und die Drücke in gemischt leitenden Membran-Reaktoren für die Synthesegas-Erzeugung in allgemeinen, nicht-räumlichen Begriffen, d.h., Unterschiede in der Temperatur und dem Druck als eine Funktion der Reaktorgeometrie werden nicht berücksichtigt. Alle obigen Offenbarungen lehren den Betrieb von Reaktoren bei einer einzigen Temperatur, d.h., als isothermale Reaktoren, insbesondere für Reaktoren im Labor-Maßstab. In einigen Fällen werden allgemeine Temperatur-Bereiche für den Reaktorbetrieb offenbart, es wird jedoch keine Information in Bezug darauf angeboten, wie sich die Temperatur mit der Reaktorgeometrie ändert. In allen Fällen werden Gasdrücke als einzelne Drücke unabhängig von der Geometrie berichtet, und es werden keine Druckdifferenzen zwischen der Oxidationsmittel(luft)seite und der Kohlenwasserstoff(Brennstoff)-Seite offenbart.

C.-Y. Tsai u.a. beschreiben ein nicht-isothermales, zweidimensionales Berechnungsmodell für einen Reaktor mit gemischt leitender Membran, der eine Perovskite Membran für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas verwendet. Diese Arbeit wird in zusammengehörigen Publikationen mit dem Titel „Simulation of a Nonisothermal Catalytic Membrane Reactor for Methane Partial Oxidation to Syngas“ („Simulation eines nicht-isothermalen, katalytischen Membran-Reaktors für die teilweise Oxidation von Methan zu Synthesegase“) in den



Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes (Veröffentlichungen der dritten internationalen Konferenz über anorganische Membranen), Worcester MA, 10-14 Juli, 1994 und „Modeling and Simulation of a Nonisothermal Catalytic Membrane Reactor“ („Modellbildung und Simulation eines nicht-isothermal katalytischen Membran-Reaktors“) in Chem. Eng Comm., 1995, Band 134, Seiten 107-132, präsentiert. Die Simulation beschreibt die Auswirkungen der Strömungsrate des Gases, der Reaktorlänge und der Membrandicke auf die Methanumwandlung und die Synthesegas-Selektivität für eine rohrförmige Reaktor-Konfiguration mit Luft auf der Mantelseite. Temperaturprofile als eine Funktion der axialen Reaktor-Position werden ebenfalls präsentiert. Die Schlüsselparameter werden für alle Simulations-Fälle konstant gehalten; insbesondere wird der Druck sowohl auf der Mantel- als auch auf der Rohrseite des Reaktors mit 1 atm spezifiziert, und die Einlasstemperatur wird bei 800°C spezifiziert. Eine zusätzliche Erörterung der experimentellen und Berechnungs-Arbeiten auf Gegenstände in diesen beiden Publikationen werden in der Doktorarbeit von C.-Y. Tsai mit dem Titel „Perovskite Dense Membrane Reactors for the Partial Oxidation of Methane for Synthesis Gas“ („Dichte Membran-Reaktoren aus Perovskite für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas“), Mai 1996, Worcester Polytechnic Institute (erhältlich durch UMI Dissertations-Service) präsentiert.

Die praktische Anwendung von gemischt leitenden Membranen zur Erzeugung von Synthesegas erfordert Reaktor-Module mit einer Vielzahl von individuellen Membranen mit geeigneten Einlass- und Auslass-Strömungsleitungen, um Speise- und Produktgas-Ströme zu transportieren. Der erfolgreiche Betrieb solcher Reaktor-Module wird die sorgfältige Auswahl und Steuerung bzw. Regelung der Einlass-, Zwischen- und Auslass-Gastemperaturen erfordern, da diese Temperaturen sowohl die chemischen Reaktionen, die in dem Reaktor auftreten, als auch die mechanische Integrität der Reaktorbaugruppe beeinflussen. Zusätzlich werden die Gasdrücke in dem Reaktor die Produktverteilung, die Reaktorintegrität, die Ausrüstung für die Gaskompression und die Energieanforderungen beeinflussen; deshalb müssen die Gasdrücke bei der Auslegung bzw. Konstruktion und dem Betrieb der Reaktormodule sorgfältig spezifiziert werden. Der Stand der Technik hat diese wichtigen Konstruktions- und Betriebs-Angaben bisher nicht angesprochen. Die Erzeugung von Synthesegas unter Verwendung von gemischt leitenden Membran-

Reaktoren wird auch die Integration von Reaktormodulen mit Zuführungssystemen für das Speisegas und mit den Produktgas-Behandlungs- und -Zerlegungssystemen involvieren. Die Integration von gemischt leitenden Membran-Reaktoren in die Gesamtverfahrenskonstruktion für die Erzeugung von Synthesegas ist ebenfalls im Stand der Technik bisher nicht angesprochen.

Die erfolgreiche Konstruktion bzw. das erfolgreiche Design und der Betrieb von Systemen zur Erzeugung von Synthesegas, die gemischt leitende Membran-Reaktoren verwenden, müssen die Spezifikation von Temperaturen und Drücken in den Reaktoren und auch die Integration der Reaktoren mit den Gasverarbeitungssystemen enthalten, die in Strömungsrichtung vor und hinter den Reaktoren vorgesehen sind. Die unten beschriebene und in den folgenden Ansprüchen definierte Erfindung geht auf diese praktische Design- und Betriebs-Anforderungen für die Erzeugung von Synthesegas in Membran-Reaktionssystemen ein.

#### KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Erzeugung von Synthesegas, das Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthält, das aufweist:

- (a) Vorsehen einer Reaktionszone mit einer Oxidationsmittel-Seite und einer Reaktionspartner-Seite, die durch eine feste, gemischte, leitende Membran getrennt sind;
- (b) Erwärmen einer Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel-Gaseinspeisung und Einführung der sich ergebenden, erwärmten Oxidationsmittel-Gaseinspeisung in die Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone bei einer Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Temperatur und einem Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Druck;
- (c) Erwärmen eines Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gases und Einführung der sich ergebenden erwärmten Reaktionspartner-Gaseinspeisung in die Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone bei einer Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Temperatur und einem Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Druck;

25.08.02

- (d) Permeieren von Sauerstoff von der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone durch die gemischte, leitende Membran zu der Reaktionspartner-Seite, der Reaktionszone und Reagieren des Sauerstoffs mit dem Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gas, um wenigstens Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu bilden;
- (e) Abziehen des Synthesegas-Produktes mit wenigstens Wasserstoff und Kohlenmonoxid von der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone bei einer Auslasstemperatur des Produktgases;
- (f) Aufrechterhalten der Temperatur der Reaktionspartner-Gaseinspeisung bei zwischen 950°F (510°C) und 1400°F (760°C) und der Auslasstemperatur des Produktgases bei höher als 1500°F (815°C),
- (g) wobei der Gesamtdruck an jedem Punkt auf der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone größer als der Gesamtdruck an jedem Punkt auf der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Druck zwischen 1 und 45 psig (0,069 bis 3,1 barg). Der Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Druck liegt typischer Weise zwischen 100 und 900 psig (6,9 bis 62 barg), und die Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Temperatur kann bis zu 200°F (111°C) größer als die Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Temperatur sein.

Oxidationsmittel-Gas, dem Wasserstoff entzogen wurde, wird von der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone bei einer Gastemperatur des an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittels abgezogen, die gleich der oder kleiner als die Auslasstemperatur des Produktgases ist, und die Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Temperatur ist kleiner als die Temperatur des an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittel-Gases. Nach einer bevorzugten Ausführungsform permeiert wenigstens 90 % des Sauerstoff in der erwärmten Oxidationsmittel-Gaseinspeisung zu der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone, die gemischte, leitende Membran. Falls gewünscht, kann auf der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone ein Katalysator verwendet werden, um die Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu fördern bzw. zu beschleunigen.

Das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas kann zusätzlich eine oder mehrere Komponenten aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasser, Kohlendioxid und Wasserstoff besteht. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas Wasser, und das molare Verhältnis Wasser:Kohlenstoff liegt nach einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 0,5 bis 5, wobei das molare Verhältnis Wasser:Kohlenstoff als die Zahl der Wassermoleküle in dem Reaktionspartner-Gas, geteilt durch die Gesamtzahl der Kohlenstoff-Atome definiert wird, die in den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenmonoxid in dem Reaktionspartner-Gas enthalten sind.

In einer besonderen Ausführungsform des unabhängigen Anspruchs 1 ist die Erfindung ein Verfahren für die Erzeugung von Synthesegas, das Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthält, mit zusätzlich einem der folgenden Schritte:

- (f) Oxidationsmittel-Gas, dem Sauerstoff entzogen wurde, wird von dem Auslass der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone abgezogen;
- (g) wenigstens ein Teil der Wärme für die Erwärmung des Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittelgases im Schritt (b) oder für die Erwärmung des Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gases im Schritt (c) oder für die Erwärmung sowohl des Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel-Gases im Schritt (b) und des Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gases im Schritt (c) wird durch indirekten Wärmeaustausch mit dem Oxidationsmittel-Gas von der Reaktionszone zur Verfügung gestellt, dem Sauerstoff entzogen wurde.

Gemäß Anspruch 1 ist die Auslasstemperatur des Produktgases größer als die Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Temperatur. Das Sauerstoff enthaltende Oxidationsmittel-Gas im Schritt (b) kann durch direkte Verbrennung mit einem Brennstoff in einem direkt gezündeten bzw. direkt brennenden Verbrennungsaggregat erwärmt werden, um ein heißes, unter Druck stehendes Verbrennungsprodukt zu erzeugen, das die erwärmte Oxidationsmittel-Gaseinspeisung zur Verfügung stellt. Das Sauerstoff enthaltende Oxidationsmittel-Gas wird optional durch indirekten Wärmeaustausch mit dem an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittel-Gas von der Reaktionszone erwärmt.

Der Gesamtdruck an jedem Punkt auf der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone ist größer als der Gesamtdruck an jedem Punkt auf der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone. Typischer Weise liegt der Druck der Oxidationsmittel-Gaseinspeisung zwischen 1 und 45 psig (0,069 bis 3,1 barg), und der Druck der Reaktionspartner-Gaseinspeisung liegt zwischen 100 und 900 psig (6,9 bis 62 barg).

Die Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Temperatur sollte zwischen 950°F (510°C) und 1400°F (760°C) liegen, und die Produkt-Auslasstemperatur beträgt mehr als 1500°F (815°C). Die Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Temperatur kann bis zu 200°F (111°C) größer als die Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Temperatur sein, und die Gastemperatur des an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittels kann gleich der oder kleiner als die Produktgas-Auslasstemperatur sein. Die Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Temperatur ist typischer Weise kleiner als die Gastemperatur des an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittel-Gases, und nach einer bevorzugten Ausführungsform permeiert ungefähr 90 % des Sauerstoffs in dem Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel-Gas die sauerstoff-permeable Membran. Ein Katalysator kann auf der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone verwendet werden, um die Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu begünstigen bzw. zu beschleunigen. Das Synthesegas-Produkt, das von der Reaktionsseite der Reaktionszone abgezogen wird, kann auf eine Temperatur unter 800°F (427°C) gekühlt werden.

Das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas kann eine oder mehrere Komponenten aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasser, Kohlendioxid und Wasserstoff besteht. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas Wasser, und das molare Verhältnis Wasser:Kohlenstoff liegt zwischen 0,5 und 5, wobei das molare Verhältnis Wasser:Kohlenstoff als die Zahl der Wassermoleküle in dem Reaktionspartner-Gas durch die Gesamtzahl der Kohlenstoff-Atome definiert wird, die in den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenmonoxid in dem Reaktionspartner-Gas vorhanden sind.

25.08.00

Falls gewünscht, wird das Synthesegas-Produkt, das aus dem Auslass der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone abgezogen wird, durch direkten Kontakt mit flüssigem Wasser abgeschreckt bzw. abgekühlt, um die Gasprodukt-Temperatur unter den Taupunkt des sich ergebenden Gasgemisches zu reduzieren, und ein Heißwasserstrom wird aus den unkondensierten Synthesegas-Komponenten abgetrennt. Das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas kann erhalten werden, indem eine Methan enthaltende Gaseinspeisung mit diesem Heißwasserstrom oder irgendeinem anderen erwärmten Wasserstoff in Kontakt gebracht wird, wodurch Wasser in das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas eingeführt wird.

Das Synthesegas-Produkt enthält typischer Weise Kohlendioxid, und das Synthesegas-Produkt kann abgekühlt, entwässert und wenigstens ein Teil des Kohlenmonoxid daraus abgezogen werden. Wenigstens ein Teil des sich ergebenden, abgezogenen Kohlendioxids kann vorher in das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas zu der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone eingefügt werden.

Wenigstens ein Teil des Synthesegas-Produktes wird optional abgetrennt, um einen mit Wasserstoff angereicherten Gasstrom und einen Abgasstrom zu ergeben, und wenigstens ein Teil des mit Wasserstoff angereicherten Gasstroms wird in das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas vorher zu der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone eingeführt. Das Sauerstoff enthaltende Reaktionsmittel-Gas kann wenigstens teilweise vor der Reaktionszone durch direkte Verbrennung mit wenigstens einem Teil des Abgasstromes als Brennstoff in einem direkt gezündeten bzw. direkt brennenden Verbrennungsaggregat erwärmt werden, um ein heißes, unter Druck stehendes Verbrennungsprodukt zu erzeugen, das die erwärmte Oxidationsmittel-Gaseinspeisung zur Verfügung stellt.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER VERSCHIEDENEN ANSICHTEN DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist ein Verfahrens-Flussdiagramm des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung.

- Fig. 2 ist eine qualitative Kurvendarstellung der normalisierten Reaktionspartner-Volumen- bzw. -Massen-Gastemperatur über der kumulativen Membranfläche oder der Sauerstoffmenge, die für einen gemischten, leitenden Membran-Reaktor permeiert ist.
- Fig. 3 ist ein Verfahrens-Flussdiagramm einer spezifischen Ausführungsform des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung.
- Fig. 4 ist ein Verfahrens-Flussdiagramm einer weiteren, spezifischen Ausführungsform des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung.
- Fig. 5 ist eine Kurvendarstellung der Methan-Umwandlung, des Verhältnisses Wasserstoff/Kohlenmonoxid, der Sauerstoff-Mole, die pro Mol (Wasserstoff+CO) permeiert sind, und der Kohlendioxid-Mole, die pro Mol (Wasserstoff+CO) erzeugt werden, über der Reaktor-Auslass-temperatur von Beispiel 2.
- Fig. 6 Ist eine Kurvendarstellung der Methan-Umwandlung, des Verhältnisses Wasserstoff/CO, der Sauerstoff-Mole, die pro Mol (Wasserstoff+CO) permeiert sind, der Kohlendioxid-Mole, die pro Mol (Wasserstoff+CO) erzeugt werden, und der Kohlendioxid-Mole, die pro Mol (Wasserstoff+CO) recycelt werden, über der Reaktor-Auslasstemperatur für Beispiel 3.

## DETAILIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung definiert Verfahren und Prozesse für den Betrieb eines gemischten, leitenden Membran-Reaktor-Moduls für die Erzeugung von Synthesegas durch die kontrollierte Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, wobei Sauerstoff *in situ* durch Permeation von einem Sauerstoff enthaltenden Gas durch die gemischte, leitende Membran zur Verfügung gestellt wird. Der Reaktor-Modul ist mit Verfahrensschritten für die Zuführung von Reaktionspartnern (bei einer Ausführungsform, Luft und Erdgas) und Verfahrensschritten für die Entnahme und die weitere Behandlung der Abströme des Reaktors (bei einer Ausführungsform, Synthesegas und sauerstoff-verarmte Luft) integriert. Bevorzugte Betriebsbedingungen sind für die Einspeisungsgas- und Produktgas-Temperaturen sowie für die Druckdifferenz über der Membran in dem Reaktor-Modul definiert.

Die Erfindung legt wichtige Betriebsbedingungen fest, die auf dem Stand der Technik für gemischte, leitende Hochtemperatur-Membran-Reaktoren bisher nicht angesprochen oder berücksichtigt worden sind.

Eine allgemeine Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 1 gezeigt. Ein Sauerstoff enthaltendes Gas 1, nach einer bevorzugten Ausführungsform Luft, wird in einem Kompressor 3 auf einen Druck im Bereich von 1 bis 45 psig (0,069 bis 3,1 barg), bevorzugt weniger als 10 psig (0,69 barg) gebracht. Obwohl Luft das bevorzugte, Sauerstoff enthaltende Gas ist, können als Sauerstoff-Quelle für den Prozess auch andere, Sauerstoff enthaltende Gase eingesetzt werden. Das unter Druck gesetzte, Sauerstoff enthaltende Gas 5 wird in dem Wärmetauscher 7 in einer Wärmeübertragungszone 9 vorgewärmt, und das vorgewärmte, Sauerstoff enthaltende Gas 11 wird weiter durch direkte Verbrennung mit Luft 14 in einem Brenner 15 erwärmt, um erwärmtes Oxidationsmittel 17 zu ergeben, das typischer Weise 15-20 Vol.-% Sauerstoff bei einer Temperatur über 932°F (500°C) und nach einer bevorzugten Ausführungsform innerhalb von  $\pm 200^\circ\text{F}$  (111°C) der Reaktionspartner-Einspeisungs-Temperatur enthält. Der Brenner 15 stellt jeden Typ einer bekannten, kommerziell erhältlichen Verbrennungsvorrichtung für die Durchführung einer im wesentlichen vollständigen Verbrennung des Brennstoffs 14 in einer Sauerstoffüberschuss-Umgebung dar.

Der Begriff „Sauerstoff“ wird hier verwendet, um allgemein jede Art von Sauerstoff (0, =, Atomzahl 8), der in den Gasströmen und den beschriebenen Reaktorsystemen vorhanden ist. Der Gattungsbegriff Sauerstoff enthält auch die molekulare Form aus zwei Sauerstoff-Atomen ( $\text{O}_2$ ), Sauerstoff-Ionen (beispielsweise  $\text{O}^-$  oder  $\text{O}^+$ ), atomaren Sauerstoff (O-), oder andere Formen von Sauerstoff, die aus dem molekularen, zweiatomigen Sauerstoff in den Gasströmen und beschriebenen Systemen abgeleitet sind. Der Begriff Sauerstoff, wie er hier verwendet wird, enthält nicht Sauerstoff, der chemisch in Kohlenstoffoxiden, Stickoxiden oder anderen, Sauerstoff enthaltenden Verbindungen chemisch gebunden ist.

Der gasförmige, Methan enthaltende Kohlenwasserstoff-Strom 19 wird bei einem Druck von 100 - 900 psig (6,9-62,1 barg), nach einer bevorzugten Ausführungsform von 200 - 400 psig (13,8 - 27,6 barg) erhalten, optional durch Kompression



oder Druckverringern (nicht dargestellt) eines Quellengases. Der Methan enthaltende Strom 19 kann ein Methan enthaltendes Gas von einer Erdöl-Raffinerie, einer petrochemischen Anlage oder einer anderen industriellen Quelle sein, oder es kann ein Erdgas sein, das aus einer Pipeline oder direkt aus dem Bohrloch nach geeigneter Vorbehandlung erhalten wird. Der Methan enthaltende Strom 19 kann ein Erdgas mit einer typischen Zusammensetzung im Bereich von wenigstens 80 Vol.-% Methan, weniger als 20 Vol.-% Ethan, weniger als 10 Vol.-% Propan, weniger als 5 Vol.-% Alkane mit mehr als 3 Kohlenstoff-Atomen, weniger als 10 Vol.-% Kohlendioxid, weniger als 10 Vol.-% Stickstoff und weniger als 100 ppmv Gesamtschwefel sein.

Der Methan enthaltende Strom 19 wird optional mit einem Wasserstoffstrom 21 kombiniert und optional in einem Wärmetauscher 23 in einer Wärmeübertragungszone 9 auf eine Temperatur bis zu 800°F (427°C) erwärmt. Der sich ergebende, erwärmte Strom wird optional durch eine Entschwefelungs/Hydrierungs-Aktionszone 25 geführt, die einen Hydrierungs-Katalysator enthält, der typischer Weise Kobalt und Molybdän oder Nickel und Molybdän aufweist. In der Reaktionszone 25 werden olefinische Kohlenwasserstoffe zu Paraffinen und organische Schwefelverbindungen zu Wasserstoffsulfid umgewandelt, das auf einer Zinkoxidschicht in dem Reaktor sorbiert wird. Typischer Weise wird ein Reaktor-Behälter, der den Hydrierungs-Katalysator enthält, in Reihe mit zwei Reaktoren betrieben, die mit Zinkoxid gefüllt sind und parallel (nicht dargestellt) betrieben werden, wobei einer on-line ist und der andere regeneriert wird. Dieses Verfahren zur Entfernung von Olefinen und Schwefelkomponenten ist eine wohl bekannte Praxis bei der Dampf-Methan-Reformierung von Erdgas, um die Koksbildung (durch Olefin-Kracken) und die Katalysator-Vergiftung in dem Reformierungs-Reaktor zu verhindern.

Das behandelte, Methan enthaltende Gas 27 (welches auch einen Rest-Wasserstoff enthalten kann) wird optional mit Dampf 29 und/oder Kohlendioxid 31 kombiniert, und der kombinierte Strom wird auf 950 bis 1400°F (510 bis 760°C) in dem Wärmetauscher 33 in der Wärmeübertragungszone 9 erwärmt, um den erwärmten Reaktionspartner 35 zu ergeben. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird Dampf verwendet, und das molare Verhältnis Wasser:Kohlenstoff liegt

zwischen ungefähr 0,5 bis ungefähr 5, wobei das molare Verhältnis Wasser:Kohlenstoff als die Zahl der Wassermoleküle in dem erwärmten Reaktionspartner 35, geteilt durch die Gesamtzahl der Kohlenstoff-Atome definiert wird, die in den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenmonoxid in dem erwärmten Reaktionspartner 35 enthalten sind.

Das erwärmte Oxidationsmittel 17 und der erwärmte Reaktionspartner 35 werden in die gemischte, leitende Membran-Reaktionszone 37 eingeführt. Das Gas am Oxidationsmittel-Einlass 39 ist auf einer Temperatur von wenigstens 932°F (500°C) und bevorzugt wenigstens  $\pm 200^\circ\text{F}$  (111°C) der Temperatur des erwärmten Reaktionspartner-Gases an dem Reaktionspartner-Einlass 41. Die Gastemperatur an dem Reaktionspartner-Einlass 41 liegt im Bereich von ungefähr 950 bis 1400°F (510 bis 760°C).

Die gemischte, leitende Membran-Reaktionszone 37 ist schematisch mit einer Oxidationsmittel-Seite 43, die von der Reaktionspartner-Seite 45 durch die gemischte, leitende Membran 47 getrennt ist, gezeigt und wird in dem vereinfachten Format für die folgende Beschreibung des Reaktorbetriebes dargestellt. Die Oxidationsmittel-Seite 43 stellt ein Reaktorvolumen dar, durch das Oxidationsmittel-Gas strömt und ist mit der Oberfläche auf der Oxidationsmittel-Seite der gemischten, leitenden Membran 47 in Kontakt. An dieser Oberfläche wird zweiatomiger Sauerstoff ionisiert, um Sauerstoff-Ionen zu bilden, und die Sauerstoff-Ionen permeieren durch die gemischte, leitende Membran 47 zu der Oberfläche der Reaktionspartner-Seite der Membran.

Der Begriff „gemischte leitende Membran“, wie er hier definiert wird, definiert ein festes Material oder eine Mischung von festen Materialien, die gleichzeitig sowohl Sauerstoff-Ionen als auch elektronische Spezies (z.B. Elektronen) leiten. Die gemischte leitende Membran kann jedes feste Material oder Materialien, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, aufweisen, die diese gleichzeitigen Funktionen durchführen. Diese Materialien werden beispielsweise in dem bereits oben zitierten US-Patent Nr. 5 306 411 und in einem Artikel mit dem Titel „Electropox Gas Reforming“ von T. J. Mazanec in *Electrochem. Soc. Proceedings* 95-24, 16 (1997) beschrieben.

Als Alternative hierzu kann die gemischte, leitende Membran ein Gemisch von einem oder mehreren Ionen-leitenden festen Materialien und einem Material oder mehreren festen Materialien sein, die elektronische Spezies (wie beispielsweise Elektronen) leiten, wobei das Gemisch aus den festen Materialien eine gemischte, leitende Verbund-Membran bilden. Ein Beispiel einer gemischten, leitenden Verbundmembran verwendet Zirkoniumoxid als das Sauerstoff-Ionen leitende feste Material und Palladium als den Leiter für elektronische Spezies. Ein weiteres Beispiel einer gemischten, leitenden Verbundmembran verwendet Zirkoniumoxid als das Sauerstoff-Ionen leitende feste Material und ein Gemisch aus Indium und Praseodym-Oxiden als den Leiter für die elektronischen Spezies.

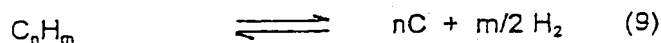
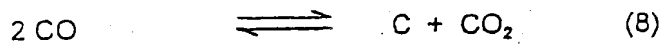
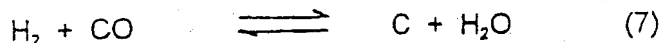
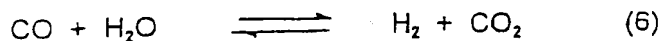
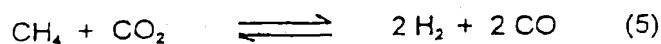
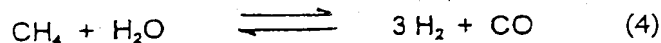
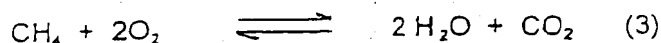
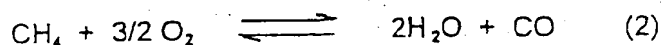
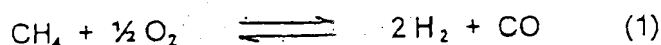
Das aktive, gemischte, leitende Membranmaterial in der gemischten, leitenden Membran 47 kann eine dünne Schicht auf einem planaren oder rohrförmigen, porösen Träger sein, wie es auf diesem Gebiet bekannt ist. Der Träger kann aus einem inerten Material hergestellt werden, der bei den Betriebsbedingungen des Prozesses Sauerstoff-Ionen und/oder elektronische Spezies nicht leitet. Als Alternative hierzu kann der Träger ein ionisch leitendes Material sein, ein elektronische Spezies leitendes Material oder ein gemischtes, leitendes Oxidmaterial der gleichen oder einer anderen Zusammensetzung wie die aktive Schicht des gemischten, leitenden Membran-Materials. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird der poröse Träger aus einem Material mit Wärmeausdehnungseigenschaften hergestellt, die mit dem gemischten, leitenden Membran-Material kompatibel sind, und die Verbindungen, die die jeweiligen Schichten bilden, sollten aus Materialien ausgewählt werden, die nicht nachteiligerweise chemisch miteinander unter den Betriebsbedingungen des Prozesses reagieren.

Die Oberfläche der gemischten, leitenden Membran 47 auf der oxidierenden Seite 43 kann optional mit einem katalytischen Material beschichtet werden, um den Übergang des Sauerstoffs in die Membran zu beschleunigen bzw. zu begünstigen. Diese Materialien sind aus dem Stand der Technik bekannt; zu ihnen gehören Metalle und Metalloxide, die aus den Gruppen 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 15 und den f-Block-Lanthaniden der periodischen Tabelle der Elemente gemäß der International Union of Pure and Applied Chemistry ausgewählt werden.

25.08.02

Zu den geeigneten Metallen gehören Platin, Palladium, Ruthenium, Gold, Silber, Wismuth, Barium, Vanadium, Molybdän, Zr, Praseodym, Kobalt, Rhodium und Mangan.

Die Reaktionspartner-Seite 45 stellt ein Reaktorvolumen dar, durch das das Reaktionspartner-Gas strömt und mit Sauerstoff reagiert, der durch die gemischte, leitende Membran 47 permeiert ist. Auf der Reaktionspartner-Seite 45 treten eine Reihe von chemischen Reaktionen unter der verschiedenen vorhandenen chemischen Komponenten auf einschließlich Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und möglicher Weise elementarer Kohlenstoff. Die primären Reaktionen sind im folgenden dargestellt.



Reaktionen, die ähnlich zu den obigen Reaktionen (1) bis (5) sind, treten mit schwereren Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Ethan und Propan auf, falls vorhanden.

Diese Reaktionen sind ähnlich zu den bekannten Reaktionen, die bei der herkömmlichen, partiellen Oxidation von Methan zu Produkt-Synthesegas auftreten. Die Oxidations-Reaktionen (1), (2) und (3) verbrauchen gemäß der obigen Darstellung zweiatomigen, molekularen Sauerstoff, der auf der Reaktionspartner-Seite 45 der Membran-Reaktionszone 37 auftreten kann. Zusätzlich können andere Formen von Sauerstoff, wie sie oben beschrieben wurden, mit Methan (und anderen Kohlenwasserstoffen) reagieren, um Kohlenstoffoxide zu bilden. Die exakten Reaktions-Mechanismen zwischen dem permeierten Sauerstoff und den Kohlenwasserstoffen auf der Reaktionspartner-Seite 45 sind noch nicht vollständig verstanden, es werden jedoch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid als Reaktionsprodukte gebildet. Die Reaktionen (1), (2), (3) und (6) sind exotherme Reaktionen, während die Reaktionen (4) und (5) endotherme Reaktionen sind; die exothermen Reaktionen (2) und (3) sind kinetisch sehr schnell, benötigen irgend eine Form von Sauerstoff und können ohne irgendeinen Katalysator auftreten; im Gegensatz hierzu sind die endothermen Reaktionen 4 und 5 langsamer und nutzen den Reformierungs-Katalysator. Wenn der lokale Sauerstoff-Fluss zu hoch ist, und die endothermen Reaktionen kinetisch nicht mit den exothermen Reaktionen mithalten können, wird sich der Bereich zu stark erwärmen. Der lokale Sauerstoff-Fluss und das zugehörige Volumen und die Aktivität des Katalysators müssen aneinander angepasst werden, damit die endothermen Reaktionen zu einem Ausmaß ablaufen können, das ausreichend ist, um eine Übererwärmung des Bereiches zu verhindern. Der Katalysator muss sich in der Nähe der Ionentransport-Membran auf der Reaktionspartner-Seite befinden, um den Wärme- und Stoffübergangswiderstand minimal zu halten.

Wenn die Membran-Reaktorzone 37 so ausgelegt wird, dass sich in jedem Bereich auf der Reaktionspartner-Seite 45 die Membran-Reaktorzone 37 das Reaktionspartner-Gas im Wesentlichen im chemischen Gleichgewicht befindet, folgt die Massen-Gastemperatur auf der Reaktionspartner-Seite qualitativ einem Profil, wie es in Figur 2 dargestellt ist; die eine repräsentative Kurvendarstellung der normalisierten, lokalen Reaktionspartner-Gas-Massen-Temperatur über der kumulativen Membranfläche oder alternativ der kumulativen Menge des permeierten Sauerstoffs ist. Mit Ausnahme einer möglichen, anfänglichen Abnahme steigt die Massen- bzw. Volumen-Gas-Temperatur glatt und monoton. Der Grund für die mögli-

che anfängliche Verringerung liegt darin, dass die Reaktionen (4) und (5) sogar bei Fehlen eines Sauerstoff-Flusses ablaufen können, wenn Dampf oder Kohlendioxid in der Einspeisung vorhanden ist, und die Einspeisung weit von ihrem chemischen Gleichgewicht entfernt ist.

Wenn eine ausreichende Membranfläche für die Sauerstoff-Permeation zur Verfügung gestellt wird, kann die Reaktionspartner-Massen-Gas-Temperatur glatt in Beziehung auf die kumulative Membranfläche ansteigen, theoretisch bis zu irgend einer Temperatur bis hinauf zu der adiabatischen Flammentemperatur der gesamten Reaktor-Einspeisung, wenn sie nicht durch Wärmelecks von dem Membran-Reaktor beeinflusst wird. Solche potentiellen Wärmelecks sollten durch geeignete Isolierung und Reaktorkonstruktion minimal gehalten werden. Die Auslasstemperatur des Reaktors sollte wesentlich niedriger als die adiabatische Flammentemperatur gehalten werden, da bei dieser Temperatur das Produktgas nur Kohlendioxid und Wasser enthalten wird, weil der gesamte Wasserstoff und das gesamte CO durch die Verbrennung verbraucht worden sind.

Materielle bzw. materialmäßige Beschränkungen sowohl des Reaktors als auch der Aggregate, die sich in Strömungsrichtung gesehen dahinter befinden, werden ebenfalls die Reaktor-Auslasstemperatur begrenzen. Wenn die Reaktortemperatur zu gering ist (weniger als ungefähr 1500°F), würde die Umwandlung von Methan zu gering sein, und der Anteil des Kohlendioxids relativ zu dem Kohlenmonoxid würde hoch werden. Figur 5 stellt diese Konzepte für eine Einspeisung mit einem Dampf:Kohlenstoff-Verhältnis von 1,6 bei 250 psig dar, wie es in dem folgenden Beispiel 2 beschrieben wird. Das Kohlendioxid, das pro Mol Synthesegas erzeugt wird, durchläuft ein Minimum – bei niedrigen Auslasstemperaturen begünstigt die katalytische Kohlenoxid-Konvergierung die Existenz von Kohlendioxid, während bei hohen Auslasstemperaturen die Kohlenmonoxid-Verbrennungsreaktion die Erzeugung von Kohlendioxid begünstigt. Zusätzlich fällt die Membran-Umwandlung bei niedrigen Temperaturen scharf ab.

Methan und überschüssiges Kohlendioxid sind im allgemeinen in dem Produktgas unerwünscht, da diese Komponenten den Partialdruck der gewünschten Komponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid verringern, die Anforderungen an die

Kompression des Synthesegases erhöhen, die Reinigungs- bzw. Spülungsanforderungen des in Strömungsrichtung anschließenden Synthesegas-Verbrauchsprozesses erhöhen und die Erzeugung von überschüssigem Brennstoff bewirken. Die Erzeugung von überschüssigem Kohlendioxid stellt ebenfalls einen nachteiligen Verbrauch von Sauerstoff dar, wodurch eine erhöhte Kapazität für die Speiseluft-Gebläse und erhöhte Reaktorgröße benötigt werden, falls nicht das Kohlendioxid zur Extinktion recycelt wird. Wenn Kohlendioxid aus dem Synthesegas-Produkt entfernt wird, wird die Größe des Kohlendioxid-Entnahmesystems erhöht; wenn Kohlendioxid recycelt wird, werden die Größe des Kompressors für das Recyceln des Kohlendioxids und der Energiebedarf ebenfalls erhöht. Die Auslass-temperatur des Reaktors sollte deshalb sorgfältig spezifiziert, ausgelegt, konstruiert und gesteuert bzw. geregelt werden, um unerwünschtes, überschüssiges Kohlendioxid minimal zu machen.

Die Reaktionen (7), (8) und (9) bilden elementaren Kohlenstoff, der für den Betrieb des Reaktors unerwünscht ist. Die Ablagerung von Kohlenstoff, auch als „Verkokken“ (coking) bekannt, kann ernsthafte Probleme am Einlass des Reaktors, in dem Reaktor und in den Auslassleitungen in Strömungsrichtung gesehen hinter dem Reaktor verursachen. Die Reaktion (9) ist als Kohlenwasserstoff-Krackung bekannt, insbesondere das Kracken der höheren Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Ethan, Propan und Butan, die im Erdgas mit niedrigen, jedoch signifikanten Konzentrationen vorhanden sind. Krackung wird durch hohe Temperaturen begünstigt und kann über heißen Metalloberflächen, an Stellen mit Nickel-Katalysator und an acidischen Stellen auf wärmefesten Materialien, wie beispielsweise den Katalysator-Trägern auftreten. Die Einlass-Rohrleitungen für die Reaktionspartner und der Einspeisungsbereich für die Membran-Reaktionszone 37 sind insbesondere gefährdet gegenüber Kohlenstoff-Ablagerungen durch diesen Mechanismus. Das Ausmaß der Kohlenstoff-Ablagerung durch die Reaktion (9) wird durch die Einspeisungstemperatur des Reaktionspartners, die Zusammensetzung und die Bestandteile sowie auch durch den Gasdruck gesteuert.

Das Vorhandensein von Wasserstoff unter Dampf in der Einspeisung ist günstig, um Kohlenstoffablagerung zu verhindern. Ein Gemisch aus Erdgas und Dampf würde typischer Weise auf eine Vorwärmtemperatur von 1022°F (550°C) be-

schränkt werden. Ein Gemisch, das Methan, Dampf und Wasserstoff, jedoch keine Kohlenwasserstoffe schwerer als Methan enthält, könnte auf höhere Temperaturen über 1200°F (649°C) in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen der Komponenten erwärmt werden. Sobald das Reaktionspartner-Gas einmal in die Reaktionszone 37 eingetreten ist und zu reagieren beginnt, verschwinden die schwereren Kohlenwasserstoffe schnell, und eine wesentliche Menge an Wasserstoff ist gebildet, so dass Kracken fortschreitend weniger wahrscheinlich in den folgenden Zonen des Reaktors wird. Die graduelle Permeation des Sauerstoffs durch die gemischte, leitende Membran 47 in den Reaktionspartner ist auch günstig für die Verringerung der Wahrscheinlichkeit für die Kohlenstoffablagerung.

Die letzte Erwärmung des Reaktionspartner-Gases auf den bevorzugten Reaktionstemperatur-Bereich erfolgt rasch in der Membran-Reaktionszone 37, weil dort die Nettoreaktion exotherm ist, wie oben erörtert wurde. Damit liegt ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung darin, dass das Reaktionspartner-Gas nicht vollständig auf den bevorzugten Temperaturbereich über 1500°F (816°C) vor der Membran-Reaktionszone 37 vorgewärmt wird, sondern dass die Reaktionspartner-Gastemperatur in der Reaktionszone 37 ansteigt, wenn dort eine Reaktion abläuft.

Wenn der heiße Synthesegas-Abstrom 49 aus der Membran-Reaktionszone 37 in den in Strömungsrichtung anschließenden Aggregaten abkühlt, wird er in einen Temperaturbereich eintreten, wo die Kohlenstoffablagerung durch die Reaktion (8), die auch als Boudouard-Reaktion bekannt ist, begünstigt wird. Die exakte Temperatur hängt primär von den partiellen Drücken von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in dem Strom ab. Der Kohlenstoff verursacht eine heftige Erosion durch Korrosion von metallischen Oberflächen des in Strömungsrichtung anschließenden Wärmeübertragungsgerätes, beispielsweise an Hochtemperatur-Metalllegierungen, die Nickel enthalten; dies ist ein Phänomen, das weithin als „Metallstauben“ („metall dusting“) bekannt ist. Das Metallstauben wird kinetisch unter einer Temperatur von 800°F (427°C) blockiert. Damit kann Metallstauben vermieden werden, indem alle metallischen Oberflächen in Strömungsrichtung gesehen hinter dem Reaktor auf Temperaturen unter 800°F (427°C) gehalten werden. Ein Prozess-Abfallwärmeboiler erreicht dies, indem die Temperatur der Metallrohre



nahe bei der Temperatur von kochendem Wasser gehalten wird. Der Wärmefluss und die Dampf-Fraktion in dem kochenden Wasser werden in der Weise beschränkt, dass hohe Kondensationswärme-Übertragungskoeffizienten erzielt werden. Ein weiterer Ansatz liegt darin, den Synthegas-Abstrom 49 mit einem Strom von warmem Wasser auf eine Temperatur unter 800°F (427°C) vor jedem Wärmeaustausch abzuschrecken bzw. abzukühlen.

Der Gesamtgasdruck an jedem Punkt auf der Reaktionspartner-Seite 45 ist 100 - 900 psig (6,9 - 62 barg), vorzugsweise von 200 - 400 psig (13,8 - 22,6 barg), und vom Einlass 41 zum Auslass 49 tritt ein kleiner Druckabfall auf. Der Gesamtgasdruck an jedem Punkt auf der Oxidationsmittel-Seite 43 liegt im Bereich von 1 bis ungefähr 45 psig (0,069 - 3,1 barg), nach einer bevorzugten Ausführungsform weniger als 10 psig (0,69 barg), und ein kleiner Druckabfall tritt von Einlass 39 zum Auslass 55 auf. Damit ist es also ein bevorzugtes Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass der Gesamtdruck an jedem Punkt auf der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone größer als der Gesamtdruck an jedem Punkt auf der Oxidationsmittel-Seite der Reaktionszone ist, und dies wird aus den im Folgenden erörterten Gründen bevorzugt.

Erdgas bzw. Naturgas, das typischer Weise als das Methan enthaltende Gas für das Verfahren, wie es oben beschrieben wurde, verwendet wird, steht durch Rohrleitungen bzw. Pipelines an industriellen Lokationen bei 500 - 1200 psig zur Verfügung. An Produktions-Bohrstellen bzw. -Bohrlöchern (wellheads) steht es bei 200 bis 2000 psig zur Verfügung, obwohl ungefähr 1000 psig ein typischer Wert ist. Abgase von Petroleum- bzw. Erdölraffinerien stehen bei 60 psig oder höheren Drücken zur Verfügung.

Bei den oben erörterten Reaktionen ergibt ein Mol Methan fast ein Mol Kohlenmonoxid, das in ungefähr 3 Molen Synthesegas enthalten ist, dass bei näherungsweise dem Druck auf der Reaktionspartner-Seite des Membran-Reaktors abgezogen wird. Das Verfahren der partiellen Oxidation erfordert in einem typischen Fall ungefähr 0,6 Mol Sauerstoff pro Mol Methan, wozu man minimal ungefähr 3 Mole Luft bei 100 % Sauerstoff-Wiedergewinnung benötigt, und wesentlich mehr bei niedrigeren Wiedergewinnungs-Raten.

Luft steht bei Umgebungsdruck zur Verfügung. Die benötigte Kompressor-Energie bzw. -Leistung ist ungefähr proportional zu der molaren Flussrate und dem Logarithmus des Druckverhältnisses. Die Kosten des Kompressors sind mit der aktuellen volumetrischen Strömungsrate bei Einlassbedingungen verknüpft; niedrigere Einlassdrücke können die Kompressorgröße und die Kompressorkosten erhöhen, und zwar sogar bei der gleichen molaren Strömungsrate. Kompressionsverhältnisse von weniger als ungefähr 3 benötigen im allgemeinen nur eine einzige Kompressionsstufe; höhere Verhältnisse benötigen zusätzliche Stufen mit Zwischenkühlern.

Die folgenden generellen Schlussfolgerungen können, basierend auf der vorhergehenden Diskussion, gezogen werden:

- a) es wird bevorzugt, das Methan enthaltende Gas zu komprimieren und nicht die Luft oder das Synthesegas-Produkt, da die Strömungsrate des Methan enthaltenden Gases die niedrigste ist und die Kompression nur minimale Energie bzw. Leistung erfordert; in einigen Fällen kann sogar auf die Kompression verzichtet werden;
- b) das Komprimieren des Produkt-Synthesegases ist weniger erstrebenswert, und zwar primär deshalb, weil es bei näherungsweise dem Dreifachen der Strömungsrate der Methan enthaltenden Gaseinspeisung produziert wird; und
- c) das Komprimieren der Luft ist am wenigsten erwünscht, da es bei der höchsten Strömungsrate durchgeführt werden muss und die Luft bei Umgebungsdruck zur Verfügung steht.

Deshalb sollte der Membran-Reaktor so ausgelegt werden, dass er mit dem maximalen Druckunterschied zwischen der Reaktionspartner-Seite und der Oxidations-Seite betrieben wird, und zwar in Abhängigkeit von vernünftigen mechanischen und Herstellungs-Einschränkungen. Die Oxidationsmittel-Seite sollte so nahe wie möglich bei Umgebungsdruck betrieben werden, um den Gesamtsystem-Druckabfall zu überwinden, der Membran-Reaktor sollte so ausgelegt werden, dass der darin auftretende Druckabfall minimal wird, und ein Gebläse oder Venti-

lator wird bevorzugt verwendet, um Luft zu dem Präparationssystem für das Oxidationsmittel des Reaktors zuzuführen.

Wenn die Oxidationsmittel und Reaktionspartner-Gase durch die Membran-Reaktionszone 37 fließen, permeiert der Sauerstoff durch die gemischte, leitende Membran 47, und die Reaktionen (1) bis (6) laufen auf der Reaktionspartner-Seite 45 ab, um das gewünschte Synthesegas-Produkt zu ergeben. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Reforming-Katalysator auf wenigstens einen Teil der Oberfläche der Reaktionspartner-Seite der gemischten leitenden Membran 47 aufgebracht, um die gewünschten Reaktionen zu beschleunigen bzw. zu begünstigen. Als Alternative hierzu kann ein Reforming-Katalysator in granularer oder Pellet-Form in die Reaktionspartner-Seite 45 in der Nähe der Oberfläche der gemischten leitenden Membran 47 gepackt werden. Katalysatoren für diesen Zweck sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Das Hinzufügen von Dampf 29 zu dem Reaktionspartner-Gas 27 ist sehr erstrebenswert, um die Temperatur zu mäßigen, die Kohlenstoff-Ablagerung zu verhindern oder den gesamten Kohlenstoff zu vergasen, der gebildet wird und als Reaktionspartner der Reaktionspartner-Seite 45 dienen kann. Dampf macht auch den Methan-Rest in dem Synthesegas-Produkt 51 minimal. Das Verhältnis Dampf:Kohlenstoff liegt bevorzugt zwischen 0,5 und 5. Durch Verwendung eines Verhältnisses Dampf:Kohlenstoff von beispielsweise 3,5 kann das nicht-reagierte Methan in dem Synthesegas-Produkt auf näherungsweise 0,5 Vol.-% bei 1650°F (899°C) bei 250 psig (17,2 barg) reduziert werden. Ohne den Zusatz von Dampf würde nicht-reagiertes Methan von 0,5 Vol.-% nur bei Temperaturen erreicht, die sich 2400°F (1315°C) nähern. Da der Zusatz von Dampf das Verhältnis Kohlendioxid/Kohlenmonoxid erhöht und den Energiewirkungsgrad verringert, sollte die Menge des zugesetzten Dampfes sorgfältig spezifiziert werden.

Heißes Synthesegas-Produkt 51 wird am Auslass 49 der Membran-Reaktionszone 37 bei einer Temperatur abgezogen, die größer als 1500°F (816°C) ist. Das Synthesegas-Produkt 51 enthält Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit einem molaren Verhältnis Wasserstoff:Kohlenmonoxid von 1 bis 6. Das an Sauerstoff verarmte Oxidationsmittel 53 wird am Auslass 55 mit einer Temperatur unter der des Pro-

dukt-Synthesegases 51 abgezogen. Fließen ein Oxidationsmittel und Reaktionspartner in gleicher Richtung, kann die Temperatur des an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittels 53 sich bis auf einen Bereich von 9 bis 180°F (5 – 100°C) der Temperatur des Produkt-Synthesegases 51 nähern. Der Temperatur-Anstieg auf kontrollierte Weise von dem Einlass zu dem Auslass der Membran-Reaktionszone 37 sind wegen der Kombination von individuellen endothermen und exothermen Reaktionen, die darin auftreten, im Netto-Effekt exotherm, wie oben beschrieben wurde.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform permeieren wenigstens 90% des Sauerstoffs in dem erwärmten Oxidationsmittel 17 die gemischte, leitende Membran 47, so dass das an Sauerstoff verarmte Oxidationsmittel 53 im allgemeinen weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält. Eine hohe Sauerstoff-Rückgewinnung wird die Leistungs-Anforderungen an den Kompressor 3 minimal machen, weil nur ein minimales Gasvolumen komprimiert wird.

Die gemischte, leitende Membran-Reaktionszone 37, wie sie oben beschrieben wurde, wird zur Erläuterung der Verfahrensmerkmale eines Membran-Reaktors im vereinfachten Format präsentiert. In der aktuellen Praxis weist die gemischte, leitende Membran-Reaktionszone 37 einen oder mehrere Reaktor-Module auf, von denen jeder mehrere Membranen mit mehrfachen Oxidationsmittel- und Reaktionspartner-Kanälen oder Zellen enthält, wobei eine einzige Reaktionszelle durch die Oxidationsmittel-Seite 43, die Reaktionspartner-Seite 45 und die gemischte leitende Membran 47 nach Fig. 1 gekennzeichnet ist. Verschiedene Auslegungen bzw. Konstruktionen der Membran-Reaktor-Module sind für diesen Zweck in dem Stand der Technik beschrieben worden, wie er in der obigen Hintergrundinformation zusammengestellt wurde, und zu diesen Konstruktionen gehören Module, die sowohl Gleichstrom als auch Querstrom-Strömungen verwenden, wobei rohrförmige, gewellte plattenförmige und monolithische Konfigurationen eingesetzt werden können.

Wieder Bezug nehmend auf Fig. 1 wird das heiße, an Sauerstoff verarmte Oxidationsmittel 53 in die Wärmeübertragungszone 9 eingeführt und tritt aus dieser als abgekühltes Abstromgas 57 aus. Ein größerer Teil des Wärmeinhaltes des hei-

ßen, an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittels 53 wird über Wärmetauscher 7, 23 und 33 übertragen, um Verfahrensströme zu erwärmen, wie oben beschrieben wurde. Die Wärmeübertragungszone 9 kann ähnlich den Abgas-Wärmewiedergewinnungssystemen sein, die bei der herkömmlichen Dampf-Methan-Reformierung verwendet werden.

Das heiße Synthesegas-Produkt 51 wird rasch auf eine Temperatur unter 800°F (427°C) gegen kochendes Wasser durch indirekte Wärmeübertragung in dem Abwärmeboiler 59 und dann weiterhin gegen andere Verfahrensströme (die später definiert werden sollen) in einem oder mehreren Wärmetauschern 61, 63, 65 und 67 gekühlt. Das gekühlte Synthesegas 69 gelangt in einen Phasenseparator 71, von dem kondensiertes Wasser 73 abgezogen und mit dem Boiler-Speisewasser-Ausgleich (makeup) 75 kombiniert wird. Der kombinierte Wasserstrom wird in einem Wärmetauscher 65 erwärmt, um vorgewärmtes Boiler-Speisewasser 77 zu ergeben, das entgast und entlüftet (nicht dargestellt) für den Einsatz in dem Abwärmeboiler 59 wird. Wenn das Verfahren überschüssiges Wasser erzeugt, wird alternativ ein Teil des Kondensats 73 in dem Wärmetauscher 65 vorgewärmt, und der Rest wird als Abwasser (nicht dargestellt) ausgegeben. In Abhängigkeit von der Endbestimmung des Synthesegases wird das gekühlte und entwässerte Synthesegas 79 optional in einem System 81 für die Entfernung von Kohlendioxid behandelt, wobei bekannte Verfahren eingesetzt werden, um einen Teil oder das gesamte Kohlendioxid zu entfernen, das in dem Roh-Synthesegas enthalten ist. Das verarbeitete Synthesegas 85 wird je nach Bedarf in dem Kompressor 87 komprimiert, um das endgültige Synthesegas-Produkt 89 zu ergeben.

Optional wird ein Teil des Kohlendioxids 83, das aus dem Roh-Synthesegas entfernt wurde, in dem Kompressor 91 komprimiert, um Recycle-Kohlendioxid 31 zur Verfügung zu stellen, wie oben beschrieben wurde. Optional wird ein Teil 93 des Synthesegases 85 unter Verwendung von bekannten Verfahren, wie beispielsweise in einem Druckwechsel-Absorptionssystem 95, abgetrennt, um Wasserstoff 21 wiederzugewinnen, der für die Hydrierung des Speisegases 19 verwendet wird, wie oben beschrieben wurde. Das Abgas 97 von dem Druckwechseladsorptionssystem 95 kann mit Brennstoff 13 kombiniert werden, um Brennstoff 14 in einem

Brenner 15 für die Erwärmung des Sauerstoff enthaltenden Gases 11 zur Verfügung zu stellen.

Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung wird Dampf 29 nicht verwendet, und stattdessen wird das behandelte, Methan enthaltende Gas 27 direkt mit Wasserdampf gesättigt, und zwar vor der letzten Erwärmung und Einführung in die gemischte, leitende Membran-Reaktionszone 37. Diese Alternative ist in Figur 3 dargestellt, gemäß der das behandelte, Methan enthaltende Gas 27 in das Sättigungsaggregat 201 eingeführt wird, wo es mit heißem Wasser 203 in Kontakt gebracht wird, um ein molares Verhältnis Wasser:Kohlenstoff zwischen 0,5 und 5 zu erzielen. Das Sättigungsaggregat 201 kann von jedem beliebigen Typ eines Gas-Flüssigkeits-Kontaktelementes sein, wie beispielsweise ein Sprühlturm, ein gepackter Turm oder eine Säule mit Trays. Das Methan enthaltende Gas 205, das nun die erforderte Menge an Wasser enthält, wird optional mit dem Recycle-Kohlendioxid 31 kombiniert und zu dem Wärmetauscher 33 geführt, wie oben beschrieben wurde. Das Bodenprodukt des Sättigungsaggregates 207 wird mit dem Abschreck-Auffüllwasser 209 kombiniert und kühlt das heiße Synthesegas-Produkt 51 in der Abschreckzone 211 schroff ab. Das abgeschreckte Gas und das flüssige Wasser gelangen in die Trennvorrichtung 213, und das davon abgezogene Wasser wird durch eine Pumpe 215 zu dem Sättigungsaggregat 201 zurückgeführt. Das abgeschreckte Synthesegas 217 wird weiterverarbeitet, wie oben beschrieben wurde.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 3 wird die latente Wärme für die Sättigung des Methan enthaltenden Gases 27 mit Wasser aus dem heißen Synthesegas-Produkt 51 unter Verwendung von Wasser als „Wärmeshuttle“ erhalten, und es wird kein externer Dampf benötigt. Diese Ausführungsform ist nützlich, wenn Export-Dampf keinen Wert hat oder wenn kein zusätzlicher Dampf an anderen Stellen in dem Synthesegas-Verfahren benötigt ist. Damit würde der Boiler 59 nach Fig. 1 nicht dazu verwendet werden, Dampf zu bilden, und stattdessen würde die Ausführungsform nach Fig. 3 bevorzugt werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 4 dargestellt, bei der das Methan enthaltende Speisegas und das Sauerstoff enthaltende Gas auf alternati-

ve Weise erwärmt werden. Bei dieser Ausführungsform werden das Methan enthaltende Gas 301 und das Reaktionspartner-Gas 303 in einem Prozessofen 305 erwärmt, der mit Brennstoff 307 und Verbrennungsluft 309 gespeist wird, wie es üblicher Weise bei autothermalen Reforming- und Teiloxidations-Synthesegas-Prozessen praktiziert wird. Das Sauerstoff enthaltende Gas 311, bevorzugt Luft, wird in einem Kompressor 313 unter Druck gesetzt und in dem Gas-Gaswärmetauscher 315 gegen heißes Gas 317 erwärmt (wie später definiert werden sollen). Das erwärmte Oxidationsmittel 319 und das erwärmte Reaktionspartner-Gas 321 gelangen in die gemischte, leitende Membran-Reaktionszone 37, wo Synthesegas gebildet wird, wie oben beschrieben wurde. Das heiße, an Sauerstoff verarmte Oxidationsmittel 323 wird optional mit kühler, frischer Luft 325 kombiniert, um das heiße, komprimierte Gas 317 zu ergeben. Die Abkühlung des heißen, an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittels 323 mit kühler, frischer Luft bzw. kühler Frischluft 325 ermöglicht die Verwendung von weniger kostspieligen Materialien in dem Wärmetauscher 315.

Die vorliegende Erfindung enthält also zwei bevorzugte Merkmale bei dem Betrieb eines gemischten, leitenden Membran-Reaktor-Moduls für die Erzeugung von Synthesegas. Zuerst ist die Temperatur des heißen Synthesegas-Produktes 51, wie es am Auslass 49 der Membran-Reaktorzone 37 abgezogen wird, größer als die Temperatur des erwärmten Reaktionspartner-Gases 35 an dem Reaktionspartner-Einlass 41 der Reaktionspartner-Seite 45 der Membran-Reaktionszone 37. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Temperatur des Reaktionspartner-Gases 35 unter einem Schwellenwert gehalten, der von den Bestandteilen in der Reaktionspartner-Einspeisung sowie von den Auslegungs- und Betriebsfaktoren abhängt. Der maximale Wert dieser Schwellentemperatur ist 1400°C (760°C), aber unter bestimmten Bedingungen kann die bevorzugte Schwellentemperatur niedriger sein. Für einen typischen Erdgasstrom in Mischung mit Dampf ist beispielsweise diese Schwellentemperatur bevorzugt 1022°F (550°C). Die Aufrechterhaltung der Temperaturen der Reaktionspartner-Gas-Einspeisungen unter den entsprechenden Schwellentemperaturen wird die Kohlenstoffbildung durch Reaktion (9) in der Einlassleitung, der Verteilungsleitung und dem Einlassbereich der Membran-Reaktionszone 37 verhindern oder minimal machen. Hält man diese Einlasstemperatur unter 1200°F (635°C), so ergibt sich der zusätzliche, praktische

Vorteil, dass die Gaseinlassleitung zu dem Reaktormodul aus nicht ausgekleidetem Niederlegierungs-Metall und nicht aus einem mit wärmefestem Material ausgekleideten Metall, Hochlegierungsmetall oder keramischem Material hergestellt werden kann. Dies ist ein wünschenswertes Auslegungsmerkmal, weil nicht ausgekleidete Metall-Einlassrohrleitungen die thermische Expansion und Kontraktion der Membran-Reaktor-Modulkomponenten leichter kompensieren können als eine Einlassrohrleitung, die mit wärmefesten Materialien ausgekleidet ist. Nicht ausgekleidete Einlassrohrleitungen aus Metall können zu Wendeln geformt werden, um „Schweineschwänze“ („pigtails“) zu bilden, die thermische Auswirkungen an dem Reaktor-Einlass leicht kompensieren. Damit wird die Temperatur des Reaktionspartner-Gases unter der Schwellentemperatur gehalten, und es wird nicht auf den bevorzugten Reaktionstemperaturbereich (größer als 1500°F (815°C)) vor der Membran-Reaktionszone 37 vorgewärmt. Damit tritt jede Erwärmung des Reaktionspartner-Gases über die Reaktionspartner-Einheitstemperatur von 950 bis 1400°F (510 bis 760°C) mit der gleichzeitigen chemischen Reaktion innerhalb der Membranreaktionszone 37 auf.

Das zweite bevorzugte Merkmal der Erfindung ist, dass der Gasdruck an jedem Punkt auf der Oxidationsmittel-Seite der Membranreaktionszone 37 kleiner als der Druck an jedem Punkt auf der Reaktionspartner-Seite der Zone 37 ist. Dies wird aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, weil das Synthesegas-Produkt normaler Weise bei einer erhöhten Temperatur benötigt wird und der Reaktionspartner, typischer Weise Erdgas, üblicher Weise zu einem erhöhten Druck zur Verfügung steht und vor der Vorerwärmung nur wenig oder gar keine Kompression benötigt. Der Druck des Oxidationsmittel-Gases, bevorzugt Luft, muss nur ausreichend sein, um jeden Druckabfall durch die Membran-Reaktionszone und die zugehörigen Rohrleitungen und Geräte zu kompensieren. Ein hoher Druck ist nicht erforderlich, um den Partialdruck des Sauerstoffs zu erhöhen, weil der rasche Sauerstoffverbrauch auf der Reaktionspartner-Seite der Membran-Reaktionszone einen ausreichenden Sauerstoff-Partialdruck-Unterschied an der Membran zur Verfügung stellt. Wie oben beschrieben wurde, permeiert auch wenigstens ungefähr 90 % des Sauerstoffs in dem erwärmten Oxidationsmittel 17 (bevorzugt Luft), die gemischte leitende Membran 47, wodurch die erforderliche Strömungsrate des Oxidationsmittel-Gases minimal gemacht wird. Macht man den erforderlichen Druck



und die Strömungsrate des Oxidationsmittel-Gases minimal, so wird also auch die Leistungs- bzw. Energieanforderungen für den Kompressor 3 minimal gemacht. Wegen der niedrigeren Druckanforderungen kann zusätzlich ein Gebläse als Kompressor 3 verwendet werden, wodurch sich die Kapitalkosten weiter verringern lassen.

### BEISPIEL 1

Die Erzeugung von Synthesegas unter Verwendung des Verfahrens nach Fig. 1 wurde durch Wärme- und Material-Balance-Berechnungen modelliert, um eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darzustellen. Luft 1 wird in einem Gebläse 3 auf 10 psig (0,69 barg) komprimiert, in dem Wärmetauscher 7 und dem Brenner 15 vorgewärmt, und das sich ergebende Verbrennungsgas 17 bei 1200°F (649°C) mit einer Sauerstoff-Konzentration von 17 Vol.-% bei einer Strömungsrate von 2240 lbmoles/hr (10170 kgmole/h) wird in die Oxidationsmittel-Seite 43 der Membran-Reaktionszone 37 eingeführt. Das Reaktionspartner-Gemisch 27 bei 285 psig (19,7 barg), das 80 Vol.-% Methan und 20 Vol.-% Wasserstoff bei einer Strömungsrate von 6772 lbmoles/hr (3072 kgmole/h) enthält, wird mit 2701 lbmoles/hr (1225 kgmole/h) Kohlendioxid 31 und 8668 lbmoles/hr (3932 kgmole/h) Dampf 29 kombiniert, um ein molares Verhältnis Dampf/Kohlenstoff von 1,6 zu ergeben. Ein Hydrierungsreaktor 25 wird nicht benötigt, und ein PSA (für pressure swing adsorption = Druckwechsel-Adsorption) System wird nicht verwendet. Der sich ergebende Strom wird in dem Wärmetauscher 33 erwärmt, und der erwärmte Reaktionspartner 35 bei 1200°F (649°C) wird auf die Reaktionspartner-Seite 45 der Membran-Reaktionszone 37 geführt. Der Sauerstoff permeiert durch die gemischte, leitende Membran 47 und reagiert mit den Gaskomponenten des Reaktionspartners, um Synthesegas zu bilden, wie oben beschrieben wurde.

Die an Sauerstoff verarmte Luft 53, die 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, wird bei 1742°F (950°C) entzogen, in der Wärmetauscherzone 9 abgekühlt und als Abgas 57 bei 289°F (143°C) ausgestoßen. Das Synthesegas-Produkt 51 wird bei 1742°F (950°C) abgezogen und auf 750°F (399°C) in dem Abfallwärmboiler 59 abgekühlt. Nach dem weiteren Abkühlen auf 100°F (38°C) in verschiedenen Wärmetauscher-

Schritten, wie oben beschrieben wurde, und nach dem Entwässern wird 90 % des Synthesegases 79 in einem MEA Wäscher 81 verarbeitet, um Kohlendioxid 83 zu entfernen, das auf 285 psig (19,7 barg) komprimiert, als Strom 31 recycelt und mit dem Reaktionspartner 27 kombiniert wird. Die verbleibenden 10 % des Synthesegases (nicht dargestellt) werden mit dem Synthesegas 85 kombiniert und auf 600 psig (41,4 barg) komprimiert, um das endgültige Synthesegas-Produkt 89 mit einem molaren Verhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid von 2,15 bei einer Strömungsrate von 16249 lbmoles/hr (7370 kgmole/h) zur Verfügung zu stellen. Das Produkt-Synthesegas enthält 1,9 Vol.-% Kohlendioxid und 0,5 Vol.-% Methan.

## BEISPIEL 2

Ein gemischter, leitender Membran-Reaktor mit einer Gleichstrom-Strömungskonfiguration wurde durch Gleichgewichts-, Wärme- und Material-Balance-Berechnungen simuliert, um die Leistung bzw. den Wirkungsgrad des Reaktors als Funktion der Auslasstemperatur darzustellen. Der Reaktor wird in einem Gleichstrom-Modus betrieben, bei dem ein Luft-Brennstoff-Verbrennungsprodukt das Oxidationsmittel-Gas ist und ein Methan-Wasserstoff-Dampf-Gemisch als das Reaktionspartner-Gas mit einem molaren Verhältnis Methan/Wasserstoff von 4,0 und einem molaren Verhältnis Dampf/Kohlenstoff von 1,6 in den Reaktor eintreten. Die Einlasstemperatur sowohl für die Luft als auch für den Reaktionspartner ist 1200°F (649°C), der Einspeisungsdruck der Luft ist kleiner 10 psig (0,7 barg), und der Auslassdruck des Synthesegases ist 250 psig (17,3 barg). Die gemischte, leitende Membran kann jede Membran sein, die selektiv für Sauerstoff bei diesen Temperaturen durchlässig ist. Es wird angenommen, dass der gesamte durchgelassene Sauerstoff verbraucht werden soll, und weiterhin wird angenommen, dass sich das Synthesegas-Produkt 49 in dem Reformierungs- und dem katalytischen Kohlenoxid-Konvertierungs-Gleichgewicht befindet. Gleichgewichtskonstanten für die Dampf-Reformierungs- und katalytischen Kohlenoxid-Konvertierungs-Reaktionen sind auf diesem Gebiet bekannt (siehe beispielsweise die Broschüre mit dem Titel „Physical and Thermodynamic Properties of Elements and Compounds“ (Physikalische und thermodynamische Eigenschaften von Elementen und Verbindungen), veröffentlicht von United Catalysts, Inc. oder die Ta-

belle 2 in dem Lehrbuch mit dem Titel „Catalytic Steam Reforming“ („Katalytische Dampf-Reformierung“) von Jens R. Rostrup-Nielsen, Springer-Verlag, 1984). Veröffentlichte Gleichgewichtskonstanten wurden einer Kurvenanpassung unterworfen und bei den Simulationsberechnungen verwendet.

Die Sauerstoffkonzentration in dem an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittel-Gas von dem Reaktor beträgt 2 Vol.-%. Es wird angenommen, dass die Auslasstemperatur des an Sauerstoff verarmten Oxidationsmittel-Gases und die Auslasstemperatur des Reaktionspartner-gases im wesentlichen gleich sind. Es wird außerdem angenommen, dass kein Wärmeverlust von dem Reaktor auftritt, so dass ein adiabatischer Betrieb realisiert wird. Wärme- und Stoffbalance-Berechnungen wurden bei ausgewählten Auslasstemperaturen ausgeführt, und die Ergebnisse sind in Fig. 5 dargestellt, die die Methan-Umwandlung, das Verhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid, die Sauerstoff-Permeation und die Kohlendioxid-Erzeugung als eine Funktion der Auslasstemperatur des Reaktors angibt. Temperaturen über 2732°F (1500°C) dienen nur zu Erläuterungszwecken, und Materialbeschränkungen würden höhere Temperaturen unpraktisch machen.

Es läßt sich erkennen, dass die Methanumwandlung rasch ansteigt und bei etwas über 1000°C vollständig ist. Das Verhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid nimmt ab, wenn die Temperatur ansteigt, was durch den Trend des Gleichgewichtes der umgekehrten Wassergas-Verschiebungs- bzw. katalytischen Kohlenoxid-Konvertierung diktiert wird. Die kumulative Sauerstoffmenge, die durch die Membran geströmt ist, nimmt mit der Temperatur zu, und die Temperatur nimmt wegen der in der Netto-Wirkung exothermen chemischen Reaktionen zu, die in der Reaktionszone auftreten und den permeierten Sauerstoff verbrauchen. Die Kohlendioxid-Erzeugung nimmt zunächst mit der Temperatur aufgrund des Gleichgewichtes der umgekehrten Kohlenoxid-Konvertierungsreaktion zu, und steigt nach einem Minimum bei ungefähr 1100°C langsam und dann rascher an. Die rasche Erhöhung der Kohlendioxid-Erzeugung bei höheren Temperaturen tritt auf, weil im Wesentlichen das gesamte Methan umgewandelt worden ist, und die Produkte Wasserstoff und Kohlenmonoxid beginnen zu verbrennen, wenn zusätzlicher Sauerstoff durch die Membran getreten ist. Dies setzt sich fort, bis alle verbrennbaren Komponenten verbraucht sind, und die Temperatur die adiabatische Flammentemperatur

erreicht (in Fig. 5 nicht dargestellt). Die adiabatische Flammentemperatur ist ein Charakteristikum des Verbundes aus Reaktionspartner-Einspeisung 41 und Oxidationsmittel-Einspeisung 39.

Diese Ergebnisse stellen die Verwendung von gesteuerter Sauerstoff-Permeation und hoher Sauerstoff-Wiedergewinnung dar, um Synthesegas zu erzeugen, wobei der Membran-Reaktor bei Bedingungen betrieben wird, bei denen der Druck auf der Reaktionspartner-Seite größer als der Druck auf der Oxidationsmittel-(Luft)Seite ist.

### BEISPIEL 3

Dieses Beispiel stellt den Betrieb des Membran-Reaktors bei einem konstanten Verhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid mit Recyclen des Kohlendioxids dar. Alle anderen Bedingungen, Annahmen und Berechnungsmethoden sind identisch mit denen nach Beispiel 2. Wärme- und Stoff-Ausgleichsberechnungen wurden bei ausgewählten Auslasstemperaturen durchgeführt, und die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt, die die Methan-Umwandlung, das Verhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid, die Sauerstoff-Permeation, das Kohlendioxid-Recyclen und die Kohlendioxid-Erzeugung als eine Funktion der Auslasstemperatur des Reaktors darstellt.

Kohlendioxid wird aus dem Synthesegas-Produkt entfernt und in die Reaktor-Einspeisung zurückgeführt, und die recycelte Menge wird auf den möglichen Umfang eingestellt, um ein molares Verhältnis  $H_2/CO$  von 2,15 zu ergeben. Dieses Synthesegas ist eine geeignete Einspeisung beispielsweise für das Fischer-Tropf-Verfahren für die Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen. Ein kontrolliertes molares Verhältnis von 2,15 ist bei Reaktor-Ausgangstemperaturen zwischen  $815^\circ C$  und  $1399^\circ C$  möglich. Unter  $815^\circ C$  kann das molare Verhältnis  $H_2/CO$  sogar dann nicht auf 2,15 reduziert werden, wenn das gesamte Kohlendioxid recycelt wird. Über  $1399^\circ C$  kann sogar ohne Kohlendioxid-Recyclen das Verhältnis  $H_2/CO$  nicht auf 2,15 erhöht werden. Die Menge des recycelten Kohlendioxids nimmt kontinuierlich mit sich erhöhender Temperatur ab. Die Entnahme und das Recy-

celn von Kohlendioxid ist kostspielig. Wenn es wünschenswert ist, das Recyceln des Kohlendioxids minimal zu machen oder zu eliminieren, werden die Ausgangs-Temperaturen des Reaktors auf den Bereich von 1300 bis 1400°C ansteigen. Die Anforderungen in Bezug auf die Sauerstoff-Permeation nehmen jedoch auch monoton zu, da eine zunehmende Menge an Kohlendioxid in dem Reaktor erzeugt wird, und zwar auf Kosten der Erzeugung von Kohlenmonoxid.

Jede überschüssige Menge an erzeugtem Kohlendioxid, die nicht recycelt wird, wird in dem Produktsynthese-Gas zurückbleiben, was ebenfalls unerwünscht ist, da dies eine Vergeudung von permeiertem Sauerstoff und ebenfalls von Kohlenstoff-Atomen in der Methan enthaltenden Einspeisung ist. Zusätzlich erhöht es die Spül- bzw. Reinigungsanforderungen der sich stromabwärts anschließenden Verarbeitungssektion, und es erhöht den Gesamtenergie-Export der Anlage als Dampf oder Brennstoffgas. Damit ist die optimale Auslasstemperatur des Reaktors wahrscheinlich etwas niedriger als 1300°C. Die Methan-Umwandlung ist bei 1000°C vollständig, wie in Beispiel 2. Unter ungefähr 816°C würde eine signifikante Menge an nicht-umgewandeltem Methan in dem Synthesegas-Produkt zurückbleiben, was im Allgemeinen die gleichen Nachteile hat, wie sie oben für Kohlendioxid in dem Synthesegas-Produkt beschrieben wurden. Damit ist die optimale Auslasstemperatur des Reaktors für diesen speziellen Fall mit einem Verhältnis von S/C von 1,6 zwischen ungefähr 816°C und 1300°C. Andere Verhältnisse Dampf/Kohlenstoff werden andere optimale Bereiche haben – höhere Verhältnisse S/C würden im allgemeinen die gewünschte Temperatur in einen niedrigeren Bereich verschieben.

Die vorliegende Erfindung offenbart also die Erzeugung von Synthesegas aus einem Methan enthaltenden Einspeisungsgas unter Verwendung eines gemischten, leitenden Membran-Reaktors, der bei bevorzugten Bedingungen für Temperatur und Druck betrieben wird. Zwei bevorzugte Merkmale werden für den Betrieb eines gemischten, leitenden Membran-Reaktor-Moduls für die Synthesegas-Erzeugung beschrieben. Zunächst ist die Temperatur des heißen Synthesegas-Produktes, wie es an dem Auslass der Membranreaktions-Zone abgezogen wird, größer als die Temperatur des erwärmten Reaktionspartner-Einspeisungsgases an dem Reaktionspartner-Einlass der Membranreaktionszone. Nach einer bevor-

zugten Ausführungsform wird die Temperatur der Reaktionspartner-Gaseinspeisung unter einer Schwellentemperatur gehalten, die von den Bestandteilen in der Reaktionspartner-Einspeisung sowie von Auslegungs- und Betriebsfaktoren abhängen. Der maximale Wert dieser Schwellentemperatur ist ungefähr  $1400^{\circ}\text{F}$  ( $760^{\circ}\text{C}$ ), aber die bevorzugte Schwellentemperatur kann unter bestimmten Situationen niedriger sein, wie oben beschrieben wurde. Die Schwellentemperatur ist kleiner als die maximale Temperatur auf der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone. Durch Aufrechterhalten der Temperatur der Reaktionspartner-Gaseinspeisung unter der Schwellentemperatur wird die Kohlenstoff-Ablagerung verhindert und die Verwendung von nicht ausgekleideten Metall-Rohrleitungen und Rohrkrümmern an dem Reaktor-Einlass ermöglicht.

Das zweite bevorzugte Merkmal der Erfindung liegt darin, dass der Gasdruck auf der Oxidationsmittel-Seite der Membranreaktionszone kleiner als der Gasdruck auf der Reaktionspartner-Seite ist. Dies wird aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, weil das Synthesegas-Produkt normaler Weise bei einem erhöhten Druck vorliegen muss und der Reaktionspartner, typischer Weise Erdgas, üblicherweise bei einem erhöhten Druck zur Verfügung steht und vor der Vorerwärmung nur wenig oder gar keine Kompression erfordert. Der Druck des Oxidationsmittel-Gases, bevorzugt Luft, muss nur ausreichend sein, um den Druckabfall über die Membranreaktionszone und die zugehörigen Rohrleitungen und Geräte zu kompensieren. Ein hoher Druck wird nicht benötigt, um den Sauerstoff-Partialdruck zu erhöhen, weil der rasche Sauerstoff-Verbrauch auf der Reaktionspartner-Seite der Membranreaktionszone eine ausreichende Sauerstoff-Partialdruck-Differenz über der Membran zur Verfügung stellt. Durch Minimieren des erforderlichen Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit des Oxidationsmittel-Gases werden die Leistungsanforderungen für die Kompression minimal gemacht. Wegen der niedrigeren Druckanforderungen kann zusätzlich ein Gebläse statt eines Kompressors benutzt werden, wodurch sich die Kapitalkosten verringern lassen.

Die wesentlichen Kennzeichen der vorliegenden Erfindung werden vollständig in der obigen Offenbarung beschrieben. Der Durchschnittsfachmann auf diesem Gebiet kann die Erfindung verstehen und kann verschiedene Modifikationen vorneh-

men, ohne von dem Grundgedanken der Erfindung und von dem Umfang und den Äquivalenten der nun folgenden Ansprüche abzuweichen.

EP 98 109 984 9-2104 / 0 882 670

## Patentansprüche

1. Verfahren für die Produktion eines Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Synthesegas-Produktes mit:
  - a) Vorsehen einer Reaktionszone (37) mit einer Oxidationsmittel-Seite (43) und einer Reaktionspartner-Seite (45), die durch eine feste, gemischte, leitende Membran (47) getrennt sind;
  - b) Erwärmen (7,15) einer Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel-Gaseinspeisung (5,11) und Einführung der sich ergebenden, erwärmten Oxidationsmittel-Gaseinspeisung (17) in die Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) bei einer Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Temperatur und einem Oxidationsmittel-Gaseinspeisungs-Druck;
  - c) Erwärmen (23) eines Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gases (19) und Einführung der sich ergebenden, erwärmten Reaktionspartner-Gaseinspeisung (35) in die Reaktionspartner-Seite (45) der Reaktionszone (37) bei einer Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Temperatur und einem Reaktionspartner-Gaseinspeisungs-Druck;
  - d) Permeieren von Sauerstoff von der Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) durch die gemischte, leitende Membran (47) zu der Reaktionspartner-Seite der Reaktionszone (37) und Reagieren des Sauerstoffs mit dem Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gas, um wenigsten Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu bilden;
  - e) Abziehen des Synthesegas-Produktes mit wenigstens Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus der Reaktionspartner-Seite (45) der Reaktionszone (37) bei einer Auslasstemperatur des Produktgases;
  - f) Aufrechterhalten der Temperatur der Reaktionspartner-Gaseinspeisung bei zwischen 950°F (510°C) und 1400°F (760°C) und der Auslasstemperatur des Produktgases bei höher als 1500°F (815°C),



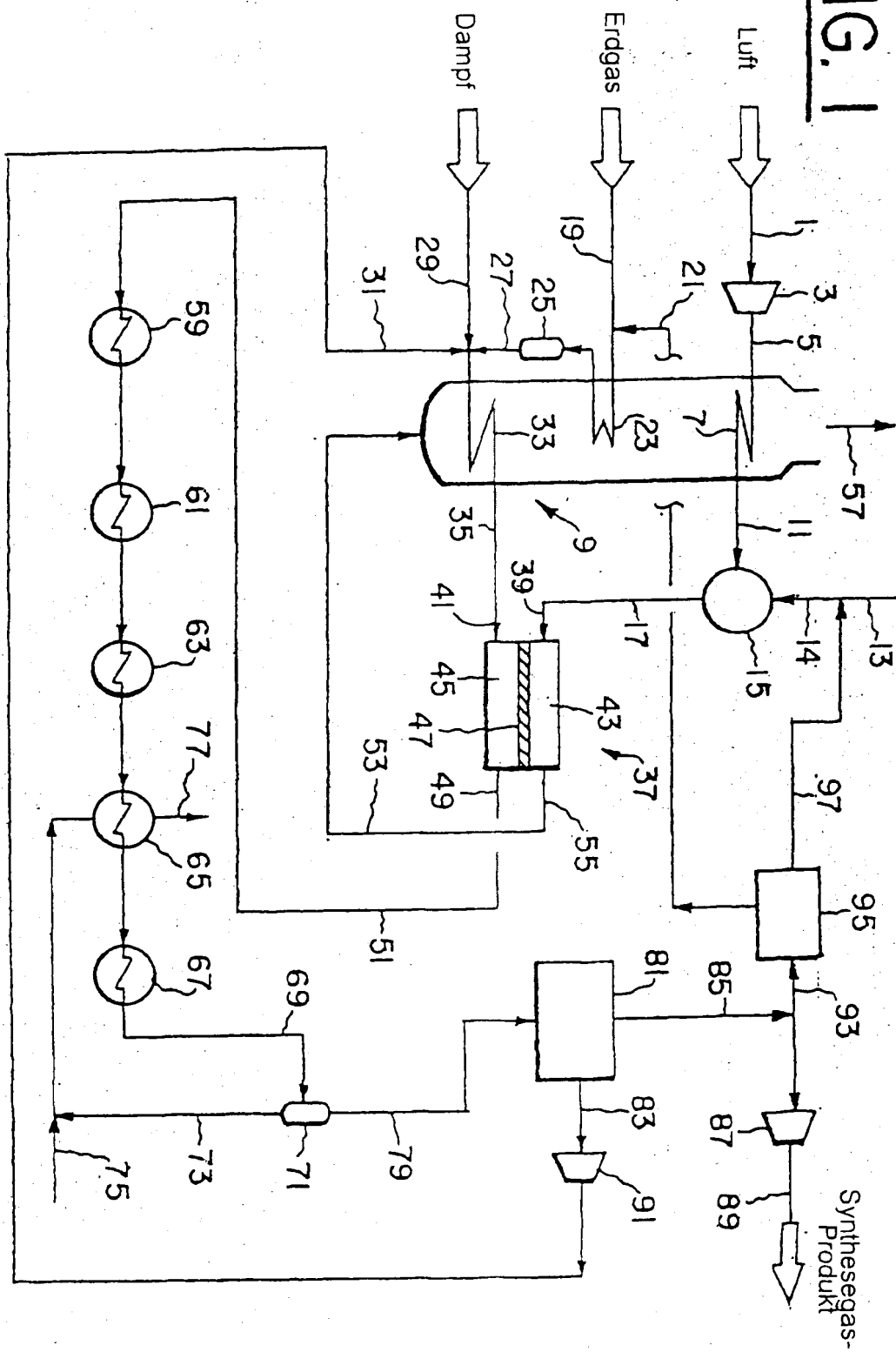
- g) wobei der Gesamtdruck an jedem Punkt in der Reaktionspartner-Seite (45) der Reaktionszone (37) größer als der Gesamtdruck an jedem Punkt in der Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Oxidationsmittel-Gas, dem Sauerstoff entzogen wurde, von dem Auslass der Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) abgezogen wird; und wobei wenigstens ein Teil der Wärme für die Erwärmung des Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel-Gases in Schritt b) und/oder des Methan enthaltenden Reaktionspartner-Gases in Schritt c) durch indirekten Wärmeaustausch (7,29) mit dem Oxidationsmittel-Gas (53) von der Reaktionszone (37), dem Sauerstoff entzogen wurde, zur Verfügung gestellt wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Temperatur der Oxidationsmittel-Gaseinspeisung bis zu 200°F (111°C) größer als die Temperatur der Reaktionspartner-Gaseinspeisung ist.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das weiterhin das Abziehen des Oxidationsmittel-Gases, dem Sauerstoff entzogen wurde, von der Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) bei einer Temperatur des Oxidationsmittel-Gases, dem Sauerstoff entzogen wurde, umfasst, die gleich der oder kleiner als die Auslasstemperatur des Produktgases ist.
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei wenigstens 90 % des Sauerstoffs in der erwärmten Oxidationsmittel-Gaseinspeisung zu der Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) die gemischte, leitende Membran (47) permeiert.
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Katalysator auf der Reaktionspartner-Seite (45) der Reaktionszone (37) verwendet wird, um die Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu fördern.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas Wasser enthält, und wobei das molare Verhältnis Wasser-zu-Kohlenstoff zwischen 0,5 bis 5 liegt, wobei das molare Verhältnis Wasser-zu-

Kohlenstoff definiert ist als die Zahl der Wasser-Moleküle in dem Reaktionspartner-Gas, geteilt durch die Gesamtzahl der Kohlenstoff-Atome, die in den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenmonoxid in dem Reaktionspartner-Gas vorhanden sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Auslasstemperatur des Produktgases größer als die Temperatur der Reaktionspartner-Gaseinspeisung ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Sauerstoff enthaltende Oxidationsmittel-Gas im Schritt b) durch direkte Verbrennung mit einem Brennstoff in einer direkt gefeuerten bzw. gezündeten Verbrennungseinrichtung (15) erwärmt wird, um ein heißes, unter Druck stehendes Verbrennungsprodukt zu erzeugen, das die erwärmte Oxidationsmittel-Gaseinspeisung zur Verfügung stellt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Sauerstoff enthaltende Oxidationsmittel-Gas durch indirekten Wärmeaustausch (7) mit Oxidationsmittel-Gas von der Reaktionszone (37) erwärmt wird, dem Sauerstoff entzogen wurde.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 bis 10, wobei die Temperatur der Oxidationsmittel-Gaseinspeisung niedriger als die Temperatur des Oxidationsmittel-Gases ist, dem Sauerstoff entzogen wurde.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Synthesegas-Produkt, das aus der Reaktionspartner-Seite (45) der Reaktionszone (37) abgezogen wird, auf eine Temperatur unter 800°F (427°C) abgekühlt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Synthesegas-Produkt, das aus dem Auslass der Oxidationsmittel-Seite (43) der Reaktionszone (37) abgezogen wird, durch direkten Kontakt mit flüssigem Wasser abgeschreckt bzw. abgekühlt wird, um die Temperatur des Gasproduktes auf unter 800°F (427°C) zu reduzieren.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas (35) erhalten wird, indem ein Methan enthaltendes Einspeisungs-

Gas (19) mit einem erwärmten Wasserstrom (29) in Kontakt gebracht wird, wodurch Wasser in das Methan enthaltende Reaktionspartner-Gas eingeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der erwärmte Wasserstrom enthalten wird, indem das Synthesegas-Produkt mit flüssigem Wasser in Kontakt gebracht wird, um die Temperatur des Gasproduktes unter den Taupunkt der Gasproduktes zu reduzieren, und das sich ergebende Kondensat davon abgetrennt wird.



25.06.02

47

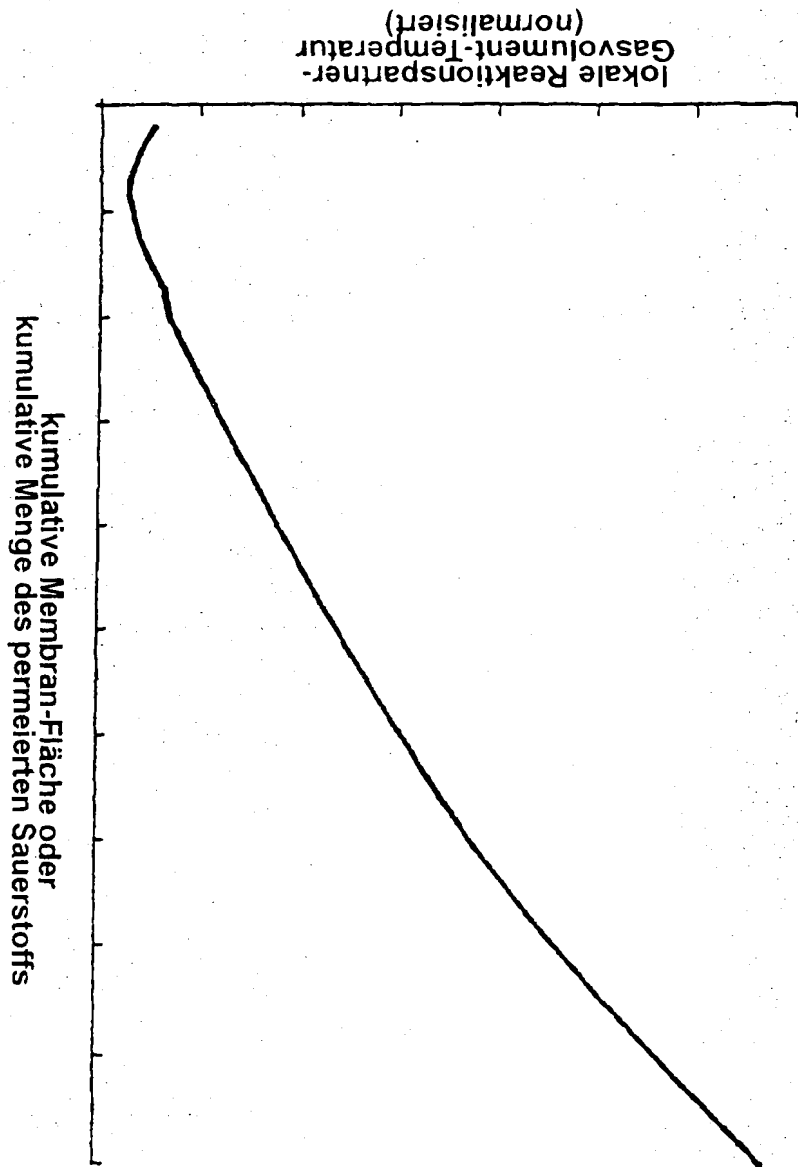
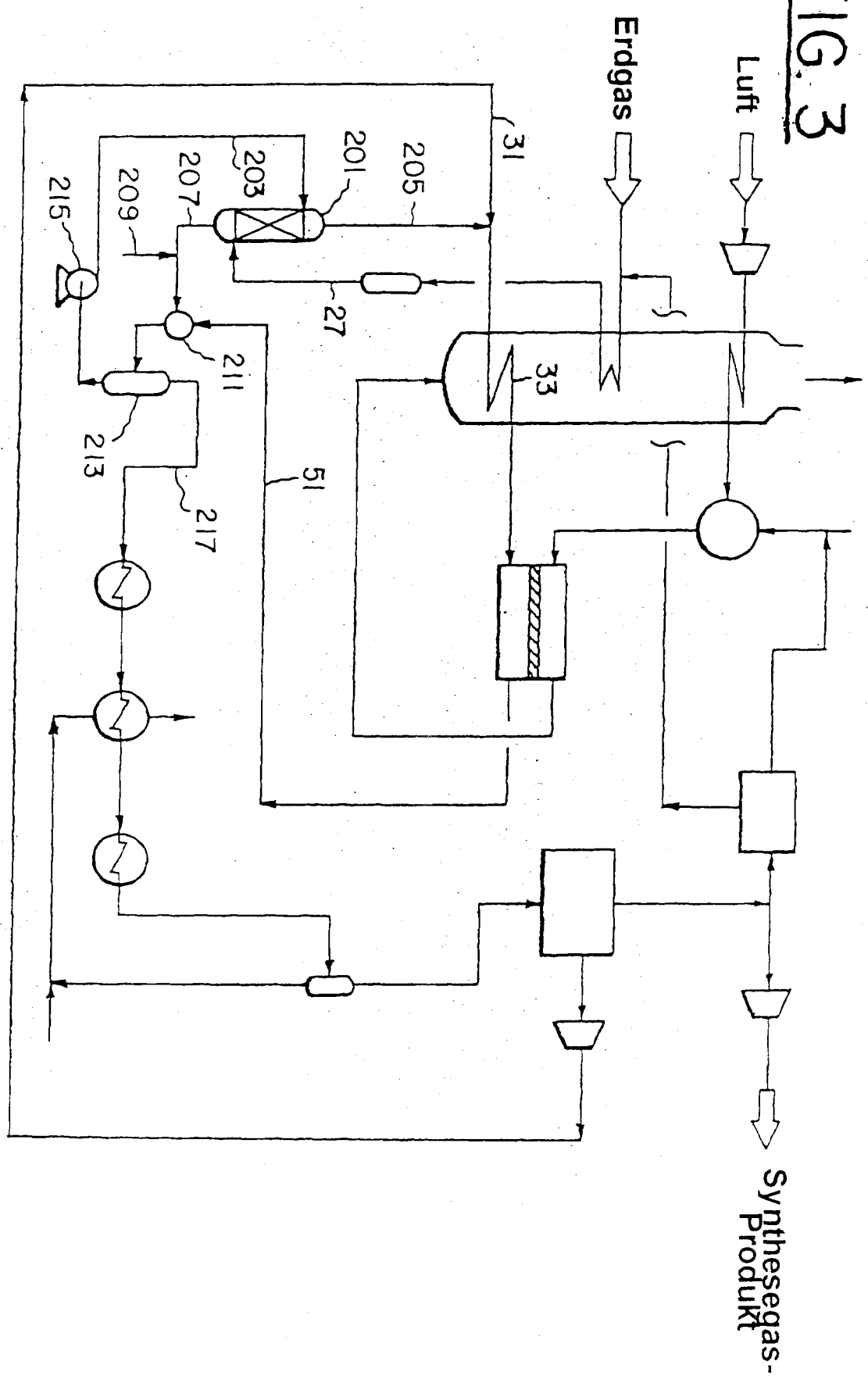


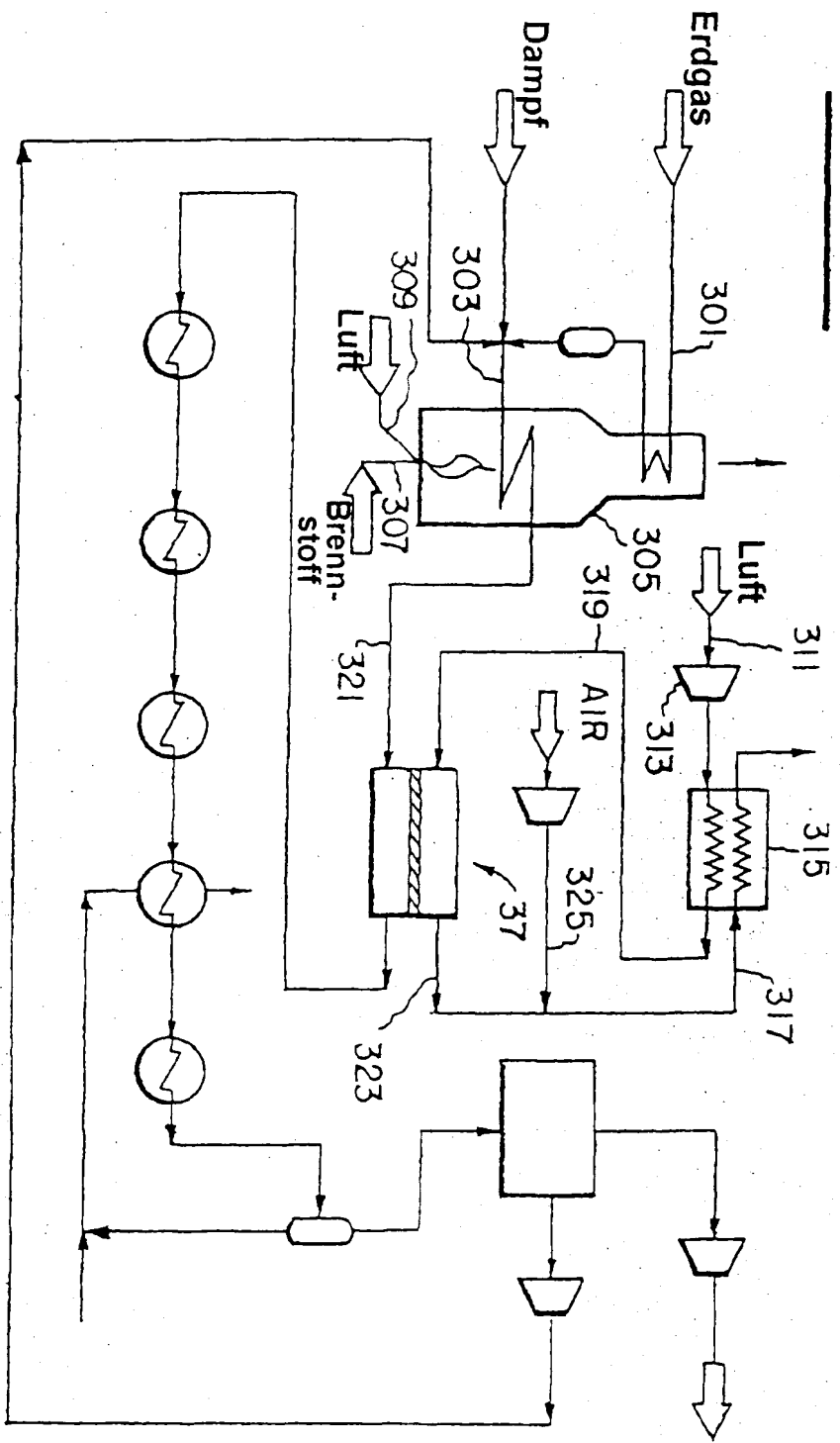
FIG. 2

Synthesegas-  
Produkt



00000000

FIG. 4



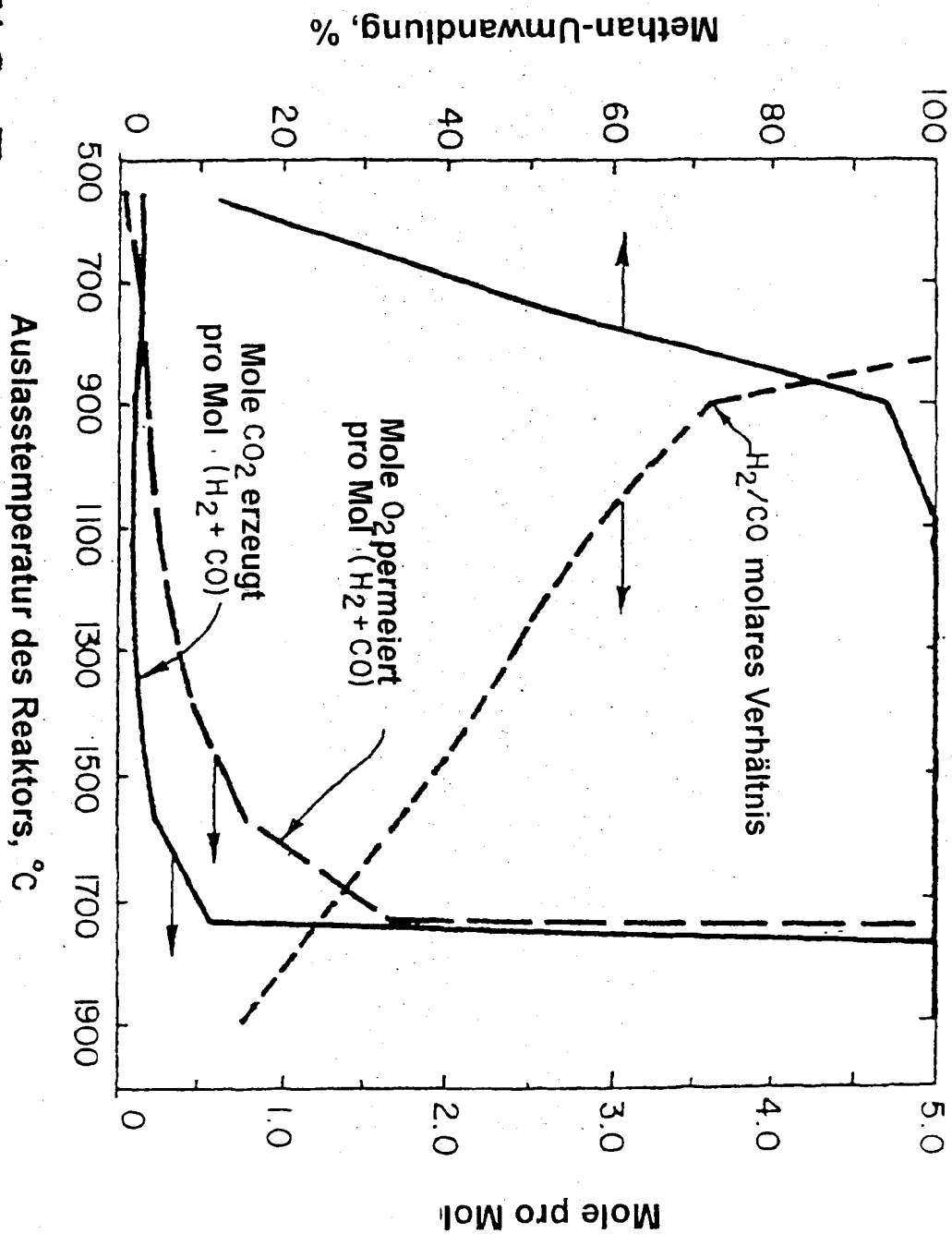
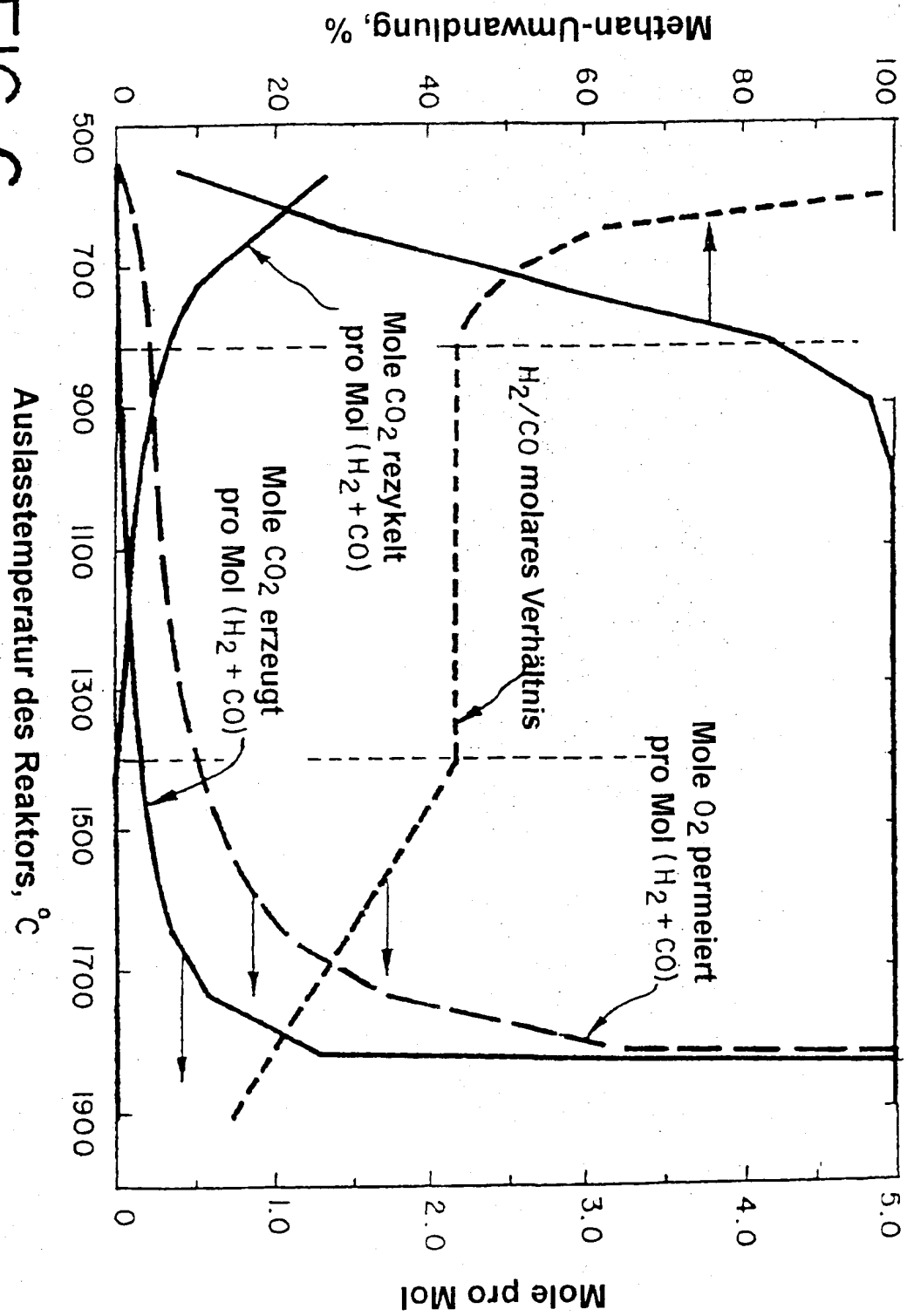


FIG. 5



**FIG. 6**